



Міністерство освіти і науки України

**ДНІПРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ
імені академіка В. ЛАЗАРЯНА**

Кафедра «Хімія та інженерна екологія»

«До захисту»
Зав. кафедрою
Д.т.н. професор

_____ Ю. В. Зеленько
«__» _____ 2020 р.

ДИПЛОМНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня «Магістр»

Галузь знань 10 Природничі науки
Спеціальність 101 Екологія
ОП Екологія

Тема: «Оптимізація технології безгербіцидного контролю небажаної рослинності на залізничному транспорті»

Theme: «Optimization of the technology of herbicide-free unwanted vegetation control on railways»

Керівник дипломної роботи	професор	_____	Зеленько Ю.В.
Науковий консультант	асистент	_____	Самарська А. В.
Виконавець Student	студентка групи ЕО1921	_____	Клименко О. С. Klymenko Oksana

Дніпро 2020

Дніпровський національний університет залізничного транспорту імені
академіка В. Лазаряна

Факультет «Промислове та цивільне будівництво»
Кафедра «Хімії та інженерної екології»
Спеціальність 101 «Екологія»

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Завідувач кафедри,
професор Зеленько Ю.В.

« ____ » _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

до дипломної роботи на здобуття освітнього ступеня «магістр»
студентки групи ЕО1921 Клименко Оксани Сергіївни

1. Тема дипломної роботи: «Оптимізація технології безгербіцидного контролю небажаної рослинності на залізничному транспорті»», затверджена наказом по університету № 177ст від “13” 05 2020 р.
2. Термін подання студентом закінченої роботи 01.12.2020
3. Вихідні дані до дипломної роботи: теоретичний та практичний досвід у сфері знищення та попередження появи небажаної рослинності у зоні баластної призми. Нормативно-правові акти та закони, які регламентують використання хімікатів для знищення небажаної рослинності на залізничному транспорті. Наукові статті, доповіді та звіти, присвячені впливу різних гербіцидів на людину та довкілля. Висновки Міжнародного агентства з досліджень раку (IARC), Всесвітньої організації охорони здоров'я та Європейського агентства з безпеки харчових продуктів (EFSA). Методики визначення гербіцидів у ґрунті, рослинах та воді. Досвід використання екологічно безпечних методів контролю небажаної рослинності на Швейцарських федеральних залізницях.
- 4 Зміст пояснювальної записки (перелік питань до розробки): обґрунтування актуальності теми, аналіз наукової інформації щодо екотоксикологічних властивостей гербіцидів на основі гліфосату, порівняння різних видів оцінки токсичності речовин, розробка екологічно безпечних методів контролю небажаної

рослинності на українських залізницях, економічний підрахунок вартості впровадження «зелених» методів замість використання гербіцидів на залізницях.

5. Перелік демонстраційного матеріалу: мультимедійна презентація у обсязі 15 слайдів, які містять основну інформацію щодо виконання всіх дослідів, мети та основних завдань роботи. Підготовлена презентація в повній мірі відображає суть роботи, актуальність поставленої мети та задач дослідження, методологію та постановку експериментів, практичну та наукову новизну отриманих результатів.

6. Розділи та консультанти

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Розділ 3	асистент Самарська А. В.	13.05.2020	13.05.2020
Розділ 4	асистент Самарська А. В.	13.05.2020	13.05.2020

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ п/п	Назва розділів дипломної роботи	Термін виконання розділів роботи	Примітка
1.	Аналіз екологічних наслідків від використання гербіцидів на залізничному транспорті	13.05.20-23.06.20	
2.	Міжнародні оцінки канцерогенності та токсичності гербіцидів	24.06.20-31.07.20	
3.	Критичний аналіз екологічно безпечних методів контролю рослинності на європейських залізницях	01.08.20-30.09.20	
4.	Результати дослідження ефективності біологічних методів контролю	01.10.20-30.10.20	
5.	Оцінка екологічного ризику забруднення підземних вод у наслідок використання гербіцидів	31.10.20-10.11.20	
6.	Розрахунок еколого-економічного збитку внаслідок забруднення земель гербіцидами на основі гліфосату	11.11.20-01.12.20	

Дата видачі завдання: 13. 05. 2020 р.

Керівник дипломної роботи _____

Зеленько Ю. В.

Завдання прийняла до виконання _____

Клименко О. С.

РЕФЕРАТ

Клименко О. С. Дипломна магістерська робота: «Оптимізація технології безгербіцидного контролю небажаної рослинності на залізничному транспорті».

У дипломній роботі всього: 76 сторінок, 30 рисунків, 7 таблиць, 72 літературних джерела.

Об'єкт дослідження – рівень екологічної безпеки хімікатів, що використовуються на залізницях України для знищення небажаної рослинності, екологічно виправдані методи контролю небажаної рослинності у зоні баластної призми та поблизу колії, ефективність використання біологічних методів контролю на залізничному транспорті.

Мета дослідження – розробка технології екологічно безпечного контролю небажаної рослинності без використання хімікатів, що спричиняють деградацію навколишнього середовища.

Наукова новизна одержаних результатів:

– уперше проаналізовано та систематизовано дані щодо впливу залізниць на забруднення довкілля гербіцидами;

– уперше проаналізовано та порівняно сучасні методи екологічно безпечної боротьби з рослинами на залізничному транспорті;

– уперше розроблено концепцію контролю небажаних рослин без використання хімікатів;

– уперше визначено ефективність біологічного методу контролю, а саме газонної травосуміші проти типового «проблемного» виду рослин родини айстрові, що поширений уздовж залізничних магістралей.

Практичне значення одержаних результатів: розроблено рекомендації по контролю рослинності, які направлені на запобігання її проростання та поширення, а не на знищення.

Перелік ключових слів: ГЕРБІЦИДИ, ГЛІФОСАТ, ТОКСИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, КОНТРОЛЬ НЕБАЖАНОЇ РОСЛИННОСТІ, ЗАЛІЗНИЧНИЙ ТРАНСПОРТ, ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА.

ЗМІСТ

Умовні позначення.....	7
Вступ.....	8
Розділ 1. Аналіз екологічних наслідків від використання гербіцидів на залізничному транспорті	10
1.1 Аналіз німецьких досліджень впливу залізниць на забруднення довкілля гербіцидами.....	10
1.2 Аналіз шведських досліджень впливу залізниць на забруднення довкілля гербіцидами.....	11
1.3 Аналіз властивостей гліфосату як основної діючої речовини більшості сучасних гербіцидів.....	15
1.4 Екотоксичність гліфосату та гербіцидів на його основі.....	19
Розділ 2. Міжнародні Оцінки токсичності та канцерогенності гербіцидів	29
2.2 Оцінка канцерогенності гербіцидів	29
2.2. Оцінка генотоксичності методами IARC та ЄС	34
Розділ 3. Критичний аналіз сучасних методів контролю небажаної рослинності на залізничному транспорті	37
3.1 Знищення рослинності гербіцидами	37
3.2 Термічні методи	40
3.3 Конструктивні методи.....	41
3.4 Механічні методи.....	42
3.5 Біологічні методи	44
3.6 Альтернативні методи	45

Розділ 4. Результати дослідження ефективності біологічних методів контролю та рослинного покриву	48
4.1 Результати експерименту з дослідження ефективності біологічних методів контролю.....	48
4.2 Результати дослідження рослинного покриву у смузі відводу....	52
Розділ 5. Оцінка кумулятивного ризику забруднення підземних вод у наслідок використання гербіцидів.....	54
Розділ 6. Розрахунок еколого-економічного збитку внаслідок забруднення земель гербіцидами на основі гліфосату	57
Висновки	67
Список використаних джерел.....	69

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

SSB – Швейцарські федеральні залізниці

G – гліфосат

GBH – гербіциди на основі гліфосату

IARC – Міжнародне агентство з дослідження раку

ВООЗ – Всесвітньої організації охорони здоров'я

EFSA – Європейське агентство з безпеки харчових продуктів

ФАО (англ. Food and Agriculture Organization, FAO) – Продовольча та сільськогосподарська організація ООН

CLP (англ. classification, labelling and packaging) – класифікація, маркування та упаковка

UN-GHS – Глобальна гармонізована система інформації про безпеку хімічної продукції, що складається з класифікацій, систем маркування та паспорту безпеки хімічних продуктів.

ECHA (англ. European Chemicals Agency) – Європейське агентство з хімічних речовин

GLP (англ. Good Laboratory Practice) – Належна лабораторна практика

EPA (англ. Environmental Protection Agency) – Управління з охорони довкілля США

JMPR (англ. Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues) – Об'єднане засідання представників ФАО / ВООЗ по залишкам пестицидів

OECD (англ. Organization for Economic Co-operation and Development) – Організація економічного співробітництва та розвитку

ВСТУП

Рослинність у зоні баластної призми – це фактор ризику, який нерідко недооцінюється на українських залізницях, на відмінну від залізниць Європейського Союзу, Канади та Австралії. Рослини можуть представляти значну небезпеку і навіть призводити до зниження рівня надійності роботи залізничної системи та безпеки руху, призводити до затримок поїздів та недотримання встановленого розкладу. Ризики, які пов'язані з рослинами, полягають у тому, що вони утримують воду в баластному шарі (і якщо вони там проростають, це свідчить про його значне забруднення частками ґрунту та органічними компонентами) та знижують показник зчеплення коліс з рейками, особливо восени під час опадання листя, що підтверджується багатьма сучасними дослідженнями.

Крім зазначених негативних наслідків, контроль рослинності потребує значних фінансових вкладень (від 1 до 10 % від загальної суми на утримання колійної інфраструктури). З екологічної та токсикологічної точок зору, використання хімікатів для знищення рослинності на залізницях має приховані ризики як для довкілля так і для залізничників. Так, в історію Шведських залізниць увійшов інцидент, який у пресі охрестили як «Normoslyr debate». У 1980 році було встановлено та доведено, що передчасна смерть переважної більшості персоналу, що обслуговував спеціальний вагон для розприскування хімікатів у 50-60 роках ХХ століття, пов'язана з гербіцидом під назвою «Normoslyr». Після виявлення цього факту адміністрація залізниці призупинила використання гербіцидів на рік та почала фінансування програми дослідження не тільки ефективності гербіцидів, але й їхнього впливу на довкілля. Дослідження по теперішній час проводяться на кафедрі мікробіології шведського сільськогосподарського університету.

У Європі починаючи з 1980-х років для знищення небажаної рослинності використовують гербіциди на основі гліфосату (далі – G).

Щорічно на швейцарських федеральних залізницях використовувалось 5500 літрів розчину гербіцидів, що розпилювались уздовж більш ніж 7600 кілометрів колії. Через негативний вплив гербіциду на навколишнє середовище, залізничний оператор вирішив у 2018 році запуснути програму пошуку екологічних альтернатив. До 2025 року залізнична компанія зобов'язана поступово відмовитись від гербіциду для утримання та обслуговування колії.

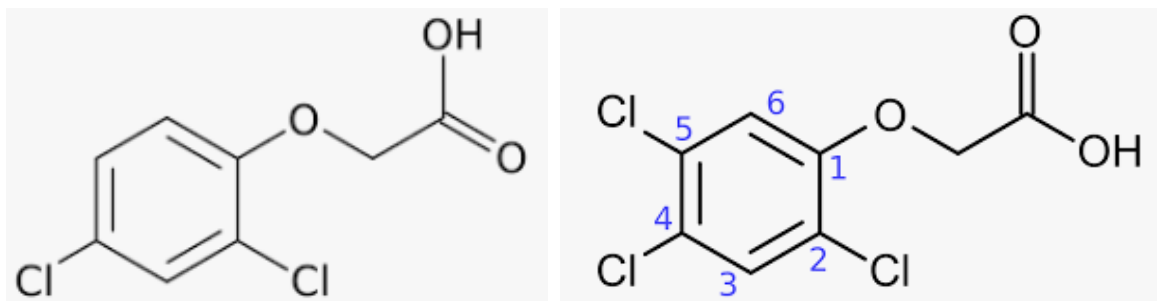
Окрім гарячої води, SBB розглядає ще чотири альтернативи, які будуть випробувані в найближчі роки. Перший – це використання спеціальних матеріалів, що включає можливі структурні заходи для зменшення росту рослин. Компанія вже розглянула 20 варіантів, шість з них будуть впроваджені та контролюватися з 2020 року. Другою альтернативою є зелений килим. SBB розглядає використання ґрунтопокривних для запобігання росту шкідливих бур'янів на узбіччях залізниць. Оператор визначив і вже висіяв насіннєві суміші. Цей проект здійснюється у співпраці з французькою національною залізничною компанією SNCF, яка реалізує подібний проект у Франції.

SBB став першим європейським залізничним оператором, який вирішив поступово припинити використання G. Але це не єдина компанія в Європі, яка думає про це. Нещодавно про подібні плани повідомили керівники Deutsche Bahn. Німецький оператор розпочав дослідження з метою пошуку можливих альтернатив. Це стосується використання гарячої води, ураження електричним струмом і навіть використання ультрафіолетового світла для знищення бур'янів на коліях. Про намір відмовитися від використання G також заявив бельгійський менеджер залізничної інфраструктури Infrabel. Альтернативи, які розглядаються та активно вивчаються: ручне обслуговування, розміщення геотекстилю чи асфальтування.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ЕКОЛОГІЧНИХ НАСЛІДКІВ ВІД ВИКОРИСТАННЯ ГЕРБІЦИДІВ НА ЗАЛІЗНИЧНОМУ ТРАНСПОРТІ

1.1 Аналіз німецьких досліджень впливу залізниць на забруднення довкілля гербіцидами

У Німеччині вплив гербіцидів на довкілля у наслідок несільськогосподарського використання вивчався ще у 90-х роках ХХ століття. Так, у роботі [1] представлено короткий огляд міграції гербіцидів у підземні та поверхневі води (питного призначення), розташованих поблизу залізничних магістралі. Було задокументовано, що в Німеччині лише 1% від загальної площі, обробленої пестицидами, перебув під управлінням колишнього Deutsche Bundesbahn (до 1990 року). Обсяги використання гербіцидів на залізничних коліях, були в 6 разів більше, ніж у сільському господарстві. Крім того, необхідно відмітити, що утримуюча здатність залізничних насипів для гербіцидів набагато нижча. Гербіциди, що застосовувались на німецьких залізницях варіювали від 2,4-D (прийняте скорочення від назви 2,4-дихлорфеноксіоцтова кислота) та 2,4,5-Т (2,4,5-трихлорфеноксіоцтова кислота), похідні триазину, наприклад атразин та похідні сечовини, такі як діурон. Сліди майже всіх застосованих гербіцидів можна були виявити у зразках підземних та питних вод поблизу залізничних колій. З 1997 року на німецьких залізницях використовується лише G. На рисунку 1.1 представлено формули 2,4-D та 2,4,5-Т. **(перевірено, унікальність 100%)**



Рисцнок 1.1 Структурні формули основних діючих речовин гербіцидів, що використовувались у Німеччині до 1990 року.

Проаналізувавши дослідження [1] можна зробити висновок, що якщо сліди гербіцидів не виявлено у насипах, то це не свідчить про їх екобезпеку. Скоріш за все вони мігрували у водні екосистеми.

У роботі [2] було досліджено два невеликих струмки, притоки річки Рур поблизу Шверте, Федеративна Республіка Німеччина. Мета зазначеного дослідження – ідентифікація регіональних сільськогосподарських та несільськогосподарських джерел надходження пестицидів та основні шляхи їх потрапляння у поверхневі води. Поява таких гербіцидів, як хлортолуρον, ізопротурон та тербутилазин у поверхневих водах, може бути обумовлена їх широким сільськогосподарським застосуванням для вирощування регіональних домінуючих культур, таких як ячмінь, пшениця та кукурудза. Виникнення діурону та гліфосату є результатом їх використання в житлових поселеннях та промислових районах, а також боротьби з бур'янами на залізничних коліях. Концентрація атразину до 0,8 мкг/літр свідчила про недавнє використання цього гербіциду, який був заборонений з 1991 року, а також був результатом несільськогосподарських застосувань. Діуранове навантаження коливалось від 0,6 до 1,2% від розрахункової кількості, що застосовується щорічно у досліджуваних водозборах. Несільськогосподарське використання пестицидів спричиняло понад дві третини всього спостережуваного навантаження пестицидів у притоках та, принаймні, одну третину в річці Рур. Шляхи надходження пестицидів у поверхневі води були пов'язані як з поверхневим стоком, так і з підземною міграцією.

Результати дослідження [2] підтверджують вплив залізниць на забруднення довкілля гербіцидами – G та діуроном.

1.2 Аналіз шведських досліджень впливу залізниць на забруднення довкілля гербіцидами

Дослідження внеску та масштабу впливу залізниць на забруднення навколишнього середовища різними гербіцидами підтримуються та

фінансують Шведською залізницею [3]. Так, у дослідженні [4] вивчено рухливість та шляхи міграції діурону у залізничних насипах. Встановлено, що діурон досить швидко мігрує у вертикальному профілі залізничних призм.

У дослідженні [5] детально описано заходи контролю рослинності на шведській залізниці. Значна увага приділяється опису рослинності: який вид та де зустрічається, також фіксується наскільки часто зустрічається той чи інший вид. Вибираючи гербіцид та стратегію знищення небажаної рослинності, важливо знати, який вид рослин потрібно видалити. У роботі [5] складено кадастри, які показують, що на колії зустрічається велика кількість видів рослин, як трав'янистих, так і деревних. Приклади видів, що часто зустрічаються уздовж швейцарських залізничних магістралей, наведені в таблиці 1.1. Деякі види рослин викликають значні проблеми на залізничних насипах. Такі види, як *G. boreale* та *G. verum* стали стійкими до діурону після того, як його застосовували близько 15 років. *G* не впливає на дуже поширений хвощ звичайний, що призводить до збільшення цього виду через кілька років застосування *G* (рисунок 2.1).



Рисунок 1.2 Поширення хвоща звичайного через постійне та довготривале використання *G*

Вплив гербіцидів на рослини змінюється, в залежності від їх виду, географічних та кліматичних умов. Lennart Torstensson [5] провів польові дослідження та встановив вплив трьох гербіцидів, які застосовувались на залізницях протягом останніх 10-20 років, на типові проблемні рослини.

Таблиця 1.1 Види бур'янів, що зустрічаються вздовж Шведської залізничної мережі. Ч = часто, ДЧ = дуже часто [5].

Латинська назва	Місцева назва (тривіальна)	Частота, з якою зустрічається вид
<i>Achillea millefolium</i>	Деревій	ДЧ
<i>Artemisia vulgaris</i>	Полиця звичайна	Ч
<i>Campanula rotundifolia</i>	Дзвоник	Ч
<i>Equisetum arvense</i>	Хвощ звичайний	ДЧ
<i>Galium boreale</i>	Підмаренник північний	ДЧ
<i>G. verum</i>	Підмаренник справжній	ДЧ
Gramineae (several spp.)	Злакові трави	ДЧ
<i>Lapsana communis</i>	Бородавник звичайний	Ч
<i>Linaria vulgaris</i>	Льонок звичайний	Ч
<i>Melilotus alba</i>	Буркун білий	ДЧ
<i>Plantago major</i>	Подорожник великий	ДЧ
<i>Ranunculus repens</i>	Жовтець повзучий	Ч
<i>Senecio vulgaris</i>	Жовтозілля звичайне	Ч
<i>Taraxacum officinale</i>	Кульбаба лікарська	ДЧ
<i>Populus tremula</i>	Осика	Ч
<i>Betula</i> (several species)	Береза	ДЧ
<i>Picea abies</i>	Ялина європейська	Ч
<i>Pinus silvestris</i>	Сосна звичайна	Ч
<i>Rubus idaeus</i>	Малина	Ч
<i>Salix</i> (several species)	Верба	Ч

Спочатку діурон був достатньо ефективний, але протягом останніх років застосування перестав впливати на деякі бур'яни, такі як *G. arragine* та *G. verum*. Гліфосат демонструє ефективність у боротьби з небажаною рослинністю у більшості випадків за умови, що звичайний хвощ рідко зустрічається поблизу колії. Якщо це відбувається, кілька років обробки гліфосатом призводить, до домінування цієї рослини (рисунок 1.2), але в таких випадках суміш гліфосату та імазапіру дає хороший ефект, особливо якщо наступного року проводити обробку лише імазапіром. Як правило, тоді немає потреби в будь-якому гербіциді протягом третього року в південній та центральній Швеції. На півночі Швеції може не знадобитися гербіцидів під час четвертий рік.

На рисунку 1.3 представлено періоди напіввиведення діурону, гліфосату та імазапіру у залізничному насипі.

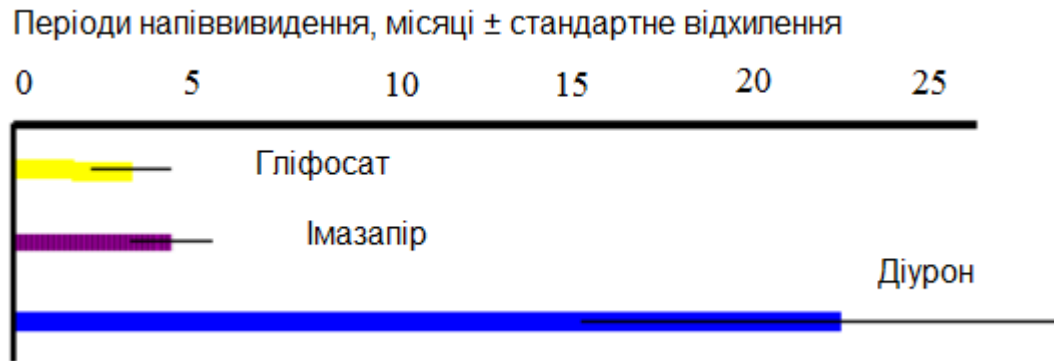


Рисунок 1.3 Тривалість знаходження гербицидів у залізничному насипі

У дослідженні [6] встановлено, що адекватна боротьба з проблемними рослинами вимагає внесення більш ніж 4 літрів на гектар імазапіру, але фактори навколишнього середовища не дозволяють використовувати більше 2 літрів на гектар. Було встановлено, що підходящою стратегією є одноразова обробка імазапіром – 2 л на гектар у кожний з двох послідовних років, але найкращий ефект був досягнутий шляхом додавання імазапіру в перший рік разом з гліфосатом 360 г/літр (RoundUp Bio), при цьому доза внесення суміші 3 л на гектар.

У статті [7] узагальнено результати досліджень впливу гліфосату на бур'яни та його поведінки за період 1984–2003 рр. Дослідження на залізничному насипі із дозою внесення 5 л/га (RoundUp Bio) продемонстрували значну ефективність препарату чудову боротьбу з проблемними рослинами. Також вивчена поява гліфосату та його метаболіту АМРА [(амінометил) фосфонової кислоти] на набережній, наприклад рухливість та стійкість. У більшості випадків рухливість була низькою, основна частка як гліфосату, так і АМРА знаходилась у верхньому 30-сантиметровому шарі, хоча незначні кількості проникали на нижчі глибини. Час напіврозпаду гліфосату, як правило, становив менше 5 місяців на залізничних насипах, але були виявлені випадки з більшою стійкістю. Міграція у підземні води постерігалось для гліфосату та АМРА у трубах

підземних вод вздовж колії. Вертикальна міграція залежить від норми внесення, яка не повинна перевищувати 3 літри на гектар гербіциду RoundUp Біо, щоб уникнути забруднення підземних вод. Більш низький рівень гліфосату, змішаного з низьким вмістом іншого гербіциду, може забезпечити ефективну боротьбу з бур'янами та бути екологічно безпечнішим.

У статті [8] описано екологічні проблеми, спровоковані використанням діурону на Шведських залізницях.

1.3 Аналіз властивостей гліфосату як основної діючої речовини більшості сучасних гербіцидів

Найбільш поширеними у всьому світі є гербіциди на основі гліфосату, які випускаються під торговими марками «Раундап», «Торнадо», «Ураган» та іншими.

Гліфосат (далі – G) – гербіцид широкого спектру і його використання в сільському господарстві значно збільшилося після розробки стійких до гліфосату генетично модифікованих (ГМ) сортів. Можливий вплив гербіцидів на основі G на здоров'я людини та на довкілля загалом є предметом гострої публічної дискусії як щодо його потенційного канцерогенного, так і неканцерогенного впливу, включаючи його вплив на мікробіоми. Оцінці його токсичності та канцерогенності присвячено багато наукових досліджень, останні з яких доводять значну екологічну небезпеку даної речовини [9–18].

Оскільки G був введений у 1974 році, усі нормативні оцінки встановили, що він має низький потенціал небезпеки для ссавців, однак Міжнародне агентство з досліджень раку (IARC) у березні 2015 року зробило висновок, що він, ймовірно канцерогенний. Висновок IARC не був підтверджений оцінкою ЄС або нещодавньою спільною оцінкою ВООЗ та ФАО [9].

G – хімічна сполука з групи фосфонатів (солі фосфітної кислоти) і є основним компонентом найпоширеніших біологічно активних гербіцидів

широкого спектру дії, що застосовується з другої половини 1970-х років у всьому світі у традиційному сільському господарстві для боротьби з бур'янами [19].

G – N-(фосфометил) гліцин (IUPAC) – після сходивий, неселективний гербіцид системної дії, який використовується для знищення однорічних та багаторічних бур'янів на посівах і посадці багатьох польових сільськогосподарських, плодкових і цитрусових культур, на виноградниках, в лісовому і міському господарстві, для знищення водних бур'янів, а також для десикації листя певних сільськогосподарських культур [20].

Властивості G:

- молярна маса – 169,07 г/моль;
- зовнішній вигляд – білий кристалічний порошок;
- густина – 1,704 г/см³ (20 °C);
- температура плавлення –184,5 °C;
- температура розкладання – 187 °C;
- розчинність у воді – 1,01 г/100 мл.

Зовнішній вигляд G та гербіциду на його основі представлено на рис.

1.4.



Рис. 1.4 Вигляд чистого гліфосату та гербіциду на його основі

Механізм дії гліфосату

Дія G на рослини полягає в інгібуванні ензиму 5-енолпірувіл-шікімат-3-фосфат-синтази (EPSPS), який необхідний для утворення ароматичних амінокислот: тирозин, триптофан і фенілаланін [14, 21], що беруть участь у

синтезі протеїну рослин і в утворенні багатьох вторинних рослинних продуктів таких, як промотори та інгібітори росту, феноли і лігніни [22].

EPSPS знаходиться в хлоропластах більшості рослин, але відсутній у тварин. З цим і пов'язана виборча токсичність G. У зв'язку з цим G володіє відносно низькою токсичністю для ссавців, птахів і риб [23, 24]. ЛД₅₀ G для щурів складає 5600 мг/кг, для перепелів > 4640 мг / кг. Для луна-риби ЛК₅₀ G становить 120 мг/л [26].

За хімічною природою G – слабка органічна цвітер-іонна амінометил фосфітна кислота (рис. 1.5) [19].

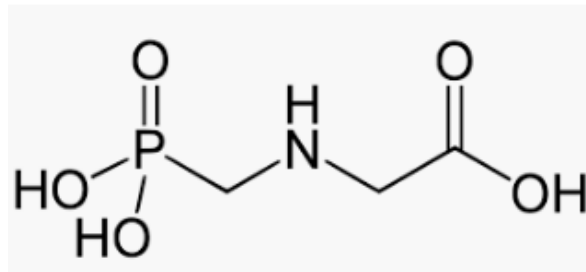


Рис. 1.5 Хімічна формула гліфосату [19]

Компанія Monsanto запатентувала G як речовину-компонент гербіцидів проти бур'янів в 1970-х роках, а перший гербіцид «Roundup» (Раундап) отримав дозвіл у США у 1974 році і незабаром після цього в усіх європейських країнах. Промисловість представляє G як безпечний. Monsanto стверджує, що гліфосат «практично нетоксичний». G - вмістні гербіциди до початку 90-х не могли бути безпосередньо застосовані для вирощування сільськогосподарських культур, але в 1990-ті роки Monsanto розробила за допомогою генної інженерії культурні рослини, які мають стійкість до G. Сьогодні 85% вирощуваних в усьому світі ГМ-культур є стійкими до гербіцидів і майже половина (65 млн га) сільськогосподарських угідь США була засаджена у 2012 році культурами від Monsanto з стійкістю до G. В 2015 році понад 100 тисяч тон G було використано в США для боротьби з бур'янами [19].

В Україні щорічне застосування гербіцидних препаратів на основі G становить 1-1,5 тис. тон [25].

В агропромисловому комплексі України препаративні форми на основі G застосовуються авіаційним (для крупно-масштабних обробок) і наземним методами з використанням різного спеціального устаткування (вентиляторні, штангові обприскувачі) з нормами витрати (1,08-3,6 кг діючої речовини / га).

В Україні зареєстровано [26] близько 30 препаратів на основі G для застосування в якості гербіциду на більш ніж 20-ти сільськогосподарських культурах і в якості десиканта на 7 культурах.

Для збільшення розчинності в формуляціях (комерційних гербіцидах) G зазвичай знаходиться у вигляді солі депротонованої амінометил фосфітної кислоти і катіона. У більшості торгових формуляцій G (Раундап, Ураган Форте та ін.) в якості катіона використовується ізопропіламін. Тому діюча речовина більшості торгових формуляцій G – ізопропіламінна сіль гліфосату (рис. 1.6) [20].

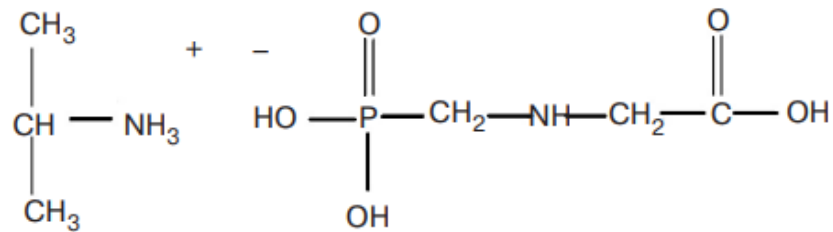


Рис. 1.6 Ізопропіламінна сіль гліфосату

Основним метаболітом G у ґрунті, воді та рослинах є амінометил фосфітна кислота (АМФК):

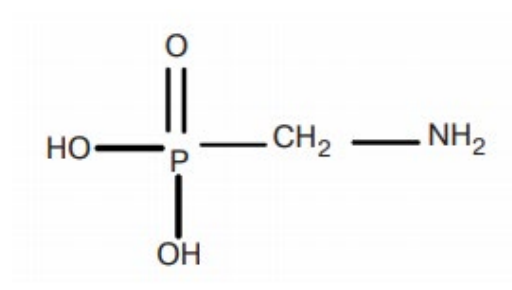


Рис. 1.7 Хімічна формула основного метаболіту гліфосату – АМФК

Фізико-хімічні властивості гербіцидів-електролітів, до яких належить G, створюють особливі проблеми при розробці методів його визначення в різних матрицях. Молекула G містить три фрагмента різної хімічної природи:

фрагмент фосфітної кислоти (1), фрагмент вторинного аміну (2) і фрагмент карбонової кислоти (3). Сукупність цих фрагментів в молекулі призводить до того, що G практично нелетучий і внаслідок своєї високої полярності не розчиняється в більшості органічних розчинників (етанол, ацетон, бензол і ін.) [20].

G вважався комерційно успішним гербіцидом до тих пір, поки його використання не призвело до еволюції стійких до G бур'янів [27], і не було опубліковано дослідження, що передбачають вплив препаратів на основі G на людей та дику природу. Інтерес до G зріс експоненціально серед науковців, і на цей предмет припадало 5% статей про пестициди, включені до PubMed протягом 2015 року. Близько 25% статей охоплюють кінцеві точки токсичності для людей та всіх видів організмів, і більшість з них проводиться з рецептурами на основі гліфосату, що містять інші інгредієнти. Деякі інгредієнти можуть бути більш токсичними, ніж G для видів, що не є рослинами [28-30]. Інгредієнти, класифіковані як канцерогенні або мутагенні, повинні бути зазначені на етикетках, однак, повний склад рецептури виробниками не розкривається, тому дослідникам неможливо застосовувати методи токсичності суміші та приписувати токсичність певним інгредієнтам.

1.4 Екотоксичність гліфосату та гербіцидів на його основі

G класифікується як гербіцид помірно персистентний в ґрунті. Він володіє низькою рухливістю в ґрунтовому середовищі і дуже слабкою тенденцією до вилуговування. Залишки G з оброблених бур'янів, що надходять в ґрунт, не проникають в інші рослини [25].

У адсорбованому стані G практично не проявляє гербіцидну активність [31, 32]. У зв'язку з цим висаджувати рослини або висівати насіння можна прямо на оброблені площі відразу після застосування гербіциду, так як G не проявляє істотної досходової активності навіть, коли застосовується з високими нормами витрати [25].

Період напіврозпаду G в ґрунті в залежності від типу ґрунтів, як було встановлено фахівцями US EPA, знаходиться в діапазоні від 3 до 130 днів [33]. За іншими даними період напіврозпаду G в ґрунтах становить від 20 до 100 днів [34]. Показано [35, 36], що розкладання G в ґрунті описується кінетичним рівнянням першого порядку.

У ґрунтах, в залежності від умов навколишнього середовища, G стійкий до хімічного руйнування, дії сонячного світла, має низьку тенденцією до вилуговування (видалення) з ґрунту, за винятком випадків, коли він знаходиться в адсорбованому стані на колоїдних частинках ґрунту. Відносна іммобільність G в більшості ґрунтів є наслідком його сильної адсорбції на частинках ґрунту. Встановлено, що менше 1% G, що знаходиться в ґрунті, проникає в рослини через кореневу систему [25].

Але новітні дослідження доводять, що у наш час залишки G знаходять в ґрунті, воді та продуктах харчування. В результаті G викликає важкі гострі та хронічні токсикологічні ефекти. Відповідно до результатів Gill et al. (2018) побічні ефекти на одноклітинні організми були встановлені в багатьох експериментах. Наприклад, G знизив швидкість фотосинтезу в евглені, зменшив радіальний ріст мікоризних видів грибків, а також зменшив популяцію певних бактерій, що містяться в ризосферних мікробних спільнотах. G також становить серйозну загрозу для багатоклітинних організмів. Його токсикологічні ефекти простежуються від нижчих безхребетних до вищих хребетних. Ефекти спостерігаються у кільцеподібних (земляні черви), членистоногих (ракоподібних та комах), молюсків, голкошкірих, риб, плазунів, земноводних та птахів. Токсикологічні ефекти, такі як генотоксичність, цитотоксичність, ядерна аберація, гормональний зрив, хромосомні аберації та пошкодження ДНК, також спостерігаються у вищих хребетних, як і у людини [10].

Негативний вплив гліфосату на виживання ящірок може мати серйозний вплив на екологічному рівні. У дослідженні [11] вивчено вплив низьких доз G на клітини печінки ящірки *Podarcis siculus*, відповідного біоіндикатора

забруднення ґрунту. Дві різні дози чистого гліфосату (0,05 і 0,5 мкг / кг маси тіла) перорально вводили через день протягом 3 тижнів статевозрілим ящіркам. Результати продемонстрували, що обидві дози, незважаючи на те, що вони дуже низькі, є токсичними для печінки, яка мала явні ознаки ураження, незалежно від статі. Гістологічний аналіз дав сценарій важкого стану печінки, який перероджувався до появи фіброзних утворень. Морфологічні спостереження відповідали втраті фізіологічних функцій печінки. Імуноцитохімічні дослідження дозволили виявити участь антиоксидантів. Припускаючи, що печінка намагалася реагувати на стресові сигнали та пошкодження, спричинені гліфосатом. Нарешті, гібридизація *in situ* та ПЛР-аналіз у режимі реального часу показали регуляцію експресії гена естрогену α та вітеллогеніну, демонструючи, таким чином, ксеноестрогенну дію гліфосату. Дисбаланс гормонального гомеостазу може загрожувати репродуктивній здатності ящірок та виживанню, змінюючи трофічний каскад.

Результати дослідження [15] є доказами того, що вплив часто застосовуваних гліфосат вмістних гербіцидів в дозах, що вважаються безпечними, здатний змінювати мікробіоту кишечника пацюків на ранньому етапі розвитку, особливо перед початком статевої зрілості.

Основний шлях надходження G в рослини – це проникнення через листя. Так як G сильно зв'язується частинками ґрунту, він не проникає в рослини через кореневу систему, хоча в залежності від типу ґрунту і умов застосування може відбуватися незначне кореневе надходження. Волога і поверхнево-активні речовини збільшують абсорбцію G листям рослин в результаті збільшення швидкості дифузії G через плазмові мембрани. G, абсорбований листям, легко переміщується в інші частини рослини, запобігаючи їх зростання [25].

Висока розчинність G в воді, з одного боку, і його низька розчинність в жирах, з іншого, зумовлюють низьке значення коефіцієнта його розподілу в

системі н-октанол / вода [37]. Іонна природа G вказує на його низьку здатність до біоаккумуляції в живих організмах і харчових продуктах [25].

Залишки G були виявлені в рибі, ракоподібних і молюсках, які піддавалися експозиції в воді, яка містить гербіцид. Однак, після того, як ці водні організми були поміщені в воду, вільну від G, його залишки в них знизилися на 50-90% від початкового рівня протягом 14-28 днів [38]. У дослідженнях на щурах встановлено, що 97,5% введеної дози G виводилося з сечею і фекаліями [32]. Встановлено, що залишки G слабо утримуються тканинами і швидко виводяться з організму різних видів тварин, включаючи птахів і риб [25].

У наш час залишки G знаходяться в ґрунті, воді та продуктах харчування. В результаті G викликає важкі гострі та хронічні токсикологічні ефекти. Відповідно до результатів Gill et al. (2018) побічні ефекти на одноклітинні організми були встановлені в багатьох експериментах. Наприклад, G знизив швидкість фотосинтезу в евглені, зменшив радіальний ріст мікоризних видів грибків, а також зменшив популяцію певних бактерій, що містяться в ризосферних мікробних спільнотах. G також становить серйозну загрозу для багатоклітинних організмів. Його токсикологічні ефекти простежуються від нижчих безхребетних до вищих хребетних. Ефекти спостерігаються у кільцеподібних (земляні черви), членистоногих (ракоподібних та комах), молюсків, голкошкірих, риб, плазунів, земноводних та птахів. Токсикологічні ефекти, такі як генотоксичність, цитотоксичність, ядерна аберація, гормональний зрив, хромосомні аберації та пошкодження ДНК, також спостерігаються у вищих хребетних, як і у людини [10].

Крім того, доведено, що використання розчину чистого гліфосату не призводить до загибелі навіть культурних рослин, таких як помідор. Це біло доведено Defarge et al. у 2018 році. Результати його дослідження представлено на рисунку 1.8 [39].



Рис. 1.8 Порівняльний аналіз гербіцидних властивостей чистого гліфосату, препаратів на його основі та формулянтів.

C – контроль, G –чистий гліфосат, R1 – Гліфоган (Glyphogan), R2 – Раундап, торгової марки GT+(Roundup GT+), R3 - Раундап, торгової марки WeatherMax, F – формулянт, генамин (Genamin), що на 70 % складається з поліоксиетиленаміну (POEA) [39].

За результатами дослідів проведеного Defarge et al. найсильнішу гербіцидну дію проявляє класичний ад'ювант Genamin у чистому вигляді без G, при цьому чистий G не спричиняє токсичної дії на рослину – томат (*Solanum lycopersicum* var. *esculentum*) рис. 1.8 [39].

Також Defarge et al. дослідили вплив чистого G, гербіцидів на його основі та найбільш поширеного формулянту Genamin на ембріональні клітини людини. Результати дослідів представлені на рисунку 1.9.

В досліді використано ембріональні клітини нирок людини, які знаходились під впливом різних рецептур гліфосат вмістних гербіцидів

протягом 90 хвилин та загинули. G в цих умовах не демонстрував ніякої цитотоксичності.

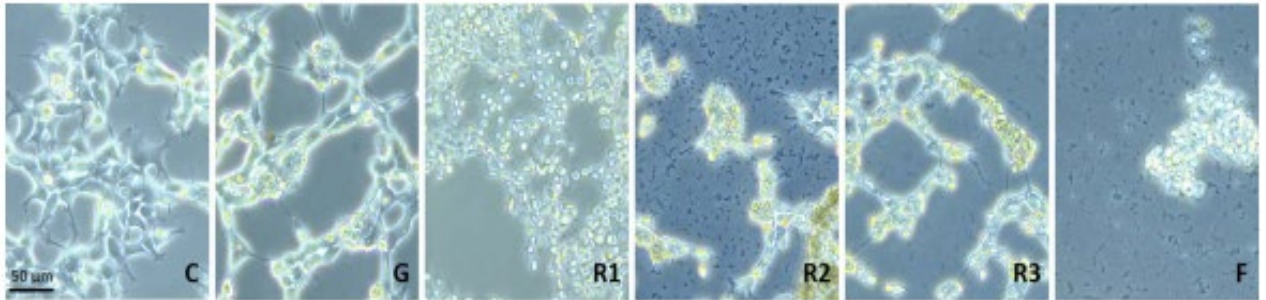


Рис. 1.9 Вплив гліфосату, гербіцидів на його основі та формулянту Genamin на ембріональні клітини людини [39]

R1 виявився найбільш токсичними протягом короткого терміну, провокуючи загибель клітин з їх усадкою, клітини стали неадгезивними; до цього етапу виявлено багато тріщин (пошкоджень) викликаних R2 і F, і в меншій мірі R3. Мертві клітини більше не прилипали до колб, але плавали в грудочках. Це було особливо помітно при обробці чистим формулянтов F (POEA) у дозі, яка присутня у гербіциді «Glyphogan» (R1) [39].

Доведено, що гербіциди на основі G є джерелами забруднення довкілля важкими металами. На рисунку 1.10 представлено вміст важких металів у комерційно успішних гербіцидах та пестицидах [39].

Проаналізовано 11 гербіцидів на основі гліфосату та 11 інших пестицидних рецептур (без гліфосату) для порівняння. Вміст кадмію, ртуті і алюмінію був нижче межі визначення. Обидві групи гербіцидів помірно і сильно забруднені миш'яком, який присутній майже у всіх зразках, хром присутній у меншій мірі. Вміст нікелю був вище в гербіцидах без гліфосату.

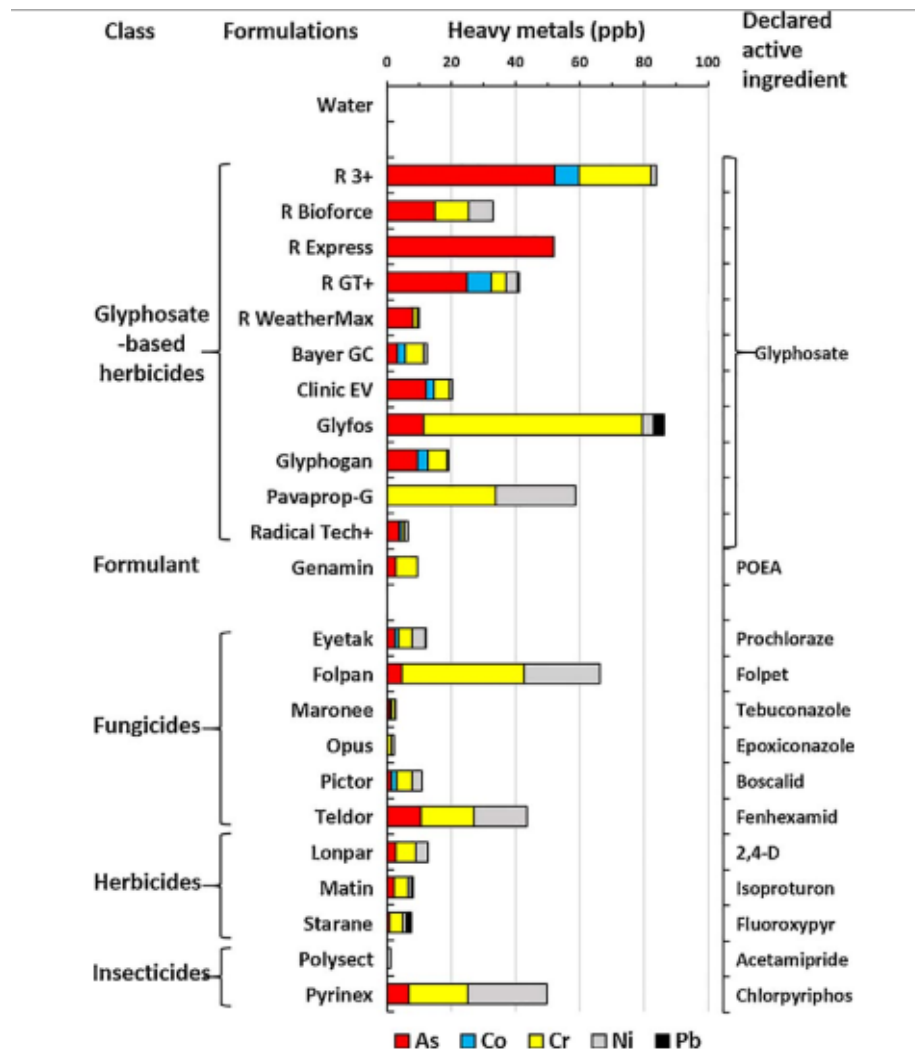


Рис. 1.10 Вміст важких металів у пестицидах [39]

У всіх гербіцидах (рис. 1.10), за винятком трьох рецептур, вміст миш'яку перевищував дозволений рівень у воді в Європейському Союзі або США від 5 до 53 разів. Вміст хрому, за винятком однієї рецептури, перевищував дозволений рівень до 40 разів. Всі досліджені гербіциди крім одного, містили Ni, причому його вміст у 19 зразках був вище допустимого рівня до 62 разів. Вміст свинцю в шести гербіцидах перевищував допустимий рівень до 11 разів. Genamin (складається з 70% POEA) був помірно забруднений тільки As і Cr [39].

При вивченні впливу G на мікробну біомасу [25] встановлено його незначний вплив на кількість бактерій, грибів (цвілі) або актиноміцетів (actinomycetes) в лісових ґрунтах і лісовій підстилці.

Деградація G в воді, ґрунті та рослинах. G хімічно стабільний у воді. Початкові дослідження дозволяли думати, що G практично не піддається впливу сонячного світла [35], але пізніше було встановлено, що G схильний до фото руйнування [36, 37]. Період напіврозпаду G в деіонізованій воді при УФ-опроміненні складає чотири дні.

Деградація G в воді, водних опадах і ґрунті обумовлена, головним чином, його руйнуванням мікроорганізмами [36, 38]. При цьому основний шлях руйнування G полягає в розщепленні C-N-зв'язку з утворенням первинного метаболіту – амінометілфосфоновой кислоти (АМФК), яка в свою чергу повільно руйнується під дією мікроорганізмів до двоокису вуглецю і інших простих неорганічних сполук.

У березні 2015 року Міжнародне агентство з вивчення раку Всесвітньої організації охорони здоров'я, ґрунтуючись на опублікованих даних епідеміологічних і експериментальних досліджень, оприлюднило звіт, в якому міститься висновок про те, що G є «можливим канцерогеном для людини» (категорія небезпеки «2А»). У висновку зазначається, що є дані про підвищений рівень розвитку неходжкінської лімфоми у працюючих з G [40].

Крім того, є спостереження, що G викликає рак у лабораторних щурів і миш [33, 34]. Також виявлена здатність G пошкоджувати ДНК і викликати аберації хромосом в клітинах людини і тварин, що культивуються *in vitro*. В одному дослідженні виявлено, що розпорошення G-вмістних гербіцидів поруч з людьми призводило до підвищення частоти хромосомних ушкоджень (мікроядер) в клітинах крові [42].

У листопаді 2015 року Європейське агентство з безпеки продуктів харчування опублікувало доповідь, в якому уклало, що «речовина навряд чи генотоксична або представляє канцерогенну небезпеку для людини». У доповіді було зазначено, що, можливо, можуть існувати канцерогенні препарати на основі G, однак дослідження самого G не показали канцерогенного ефекту [43].

У травні 2016 року в результаті спільної зустрічі ФАО і ВООЗ дійшли висновку, що G навряд чи є канцерогенним для людини при його прийомі з їжею [44].

Проте мається суперечливі данні щодо канцерогенності G. Відомий французький молекулярний біолог та його команда довів та надав яскраві докази того, що G здатен провокувати утворення злоякісних пухлин у лабораторних миш. На рисунку 1.11 представлено результати дослідження проведеного у 2014 році Séralini et al. [45].

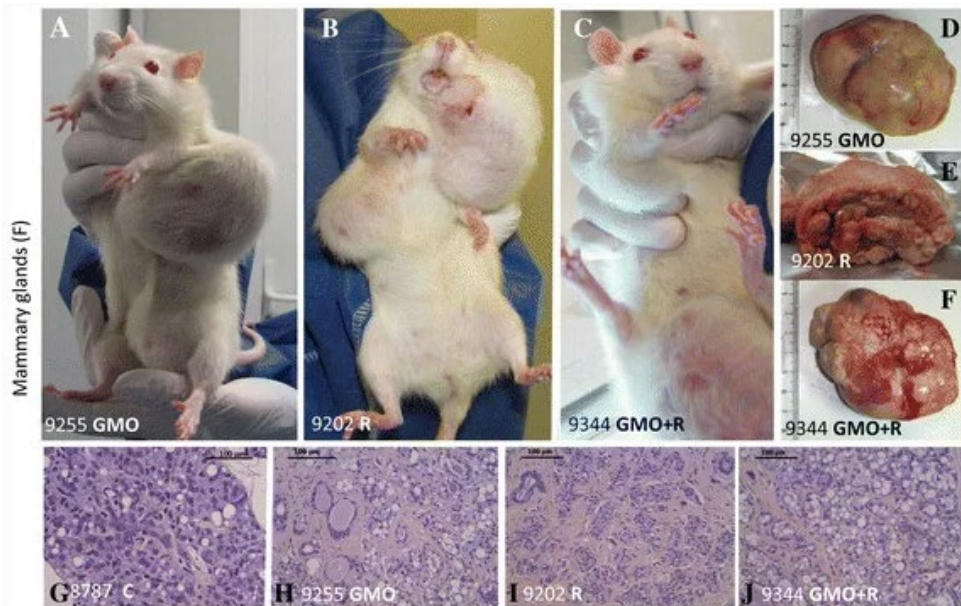


Рис. 1.11 Вплив гербіциду Roundup на утворення ракових пухлин у щурів [45]

У березні 2017 року Комітет з оцінки ризику Європейського агентства з хімічних реагентів після аналізу наявної наукової інформації прийшов до висновку, що G є хімічною речовиною, здатною викликати серйозні пошкодження очей, а також G токсичний для гідробіонтів, при цьому наявні наукові свідчення не дозволяють визнати G канцерогеном, мутагеном або речовиною, токсичною для репродуктивної системи. G присвоєні короткі характеристики небезпеки H318 і H411 [46].

У США були подані позови від людей, які вважають, що захворіли неходжкінською лімфомою в результаті контакту з G. Під час судового розгляду з'ясувалося, що «Monsanto» (корпорація, яка розробила гліфосат), а

також співпрацюючий з нею чиновник Агентства з охорони навколишнього середовища США намагалися протидіяти дослідженням канцерогенності речовини [39]. Також оприлюднені документи містять відомості про можливі фальсифікації дослідження, які замовлені корпорацією [48].

У серпні 2018 року каліфорнійський суд зобов'язав компанію «Monsanto» виплатити 290 мільйонів доларів садівнику, який стверджував, що гербіциди, що містять G, викликали у нього рак. Суд присяжних визнав докази зв'язку утворення неходжкінської лімфоми з G достатніми [49].

РОЗДІЛ 2. МІЖНАРОДНІ ОЦІНКИ ТОКСИЧНОСТІ ТА КАНЦЕРОГЕННОСТІ ГЕРБИЦИДІВ

Для обґрунтування повної або часткової відмови від використання гербіцидів на залізничному транспорті необхідно врахувати всі ризики, які пов'язані з їх використання. Для цього необхідно детально проаналізувати оцінки токсичності та канцерогенності хімічних речовин, які використовуються міжнародними авторитетними організаціями, наприклад міжнародне агентство з дослідження раку.

2.2 Оцінка канцерогенності гербіцидів

Ідентифікація канцерогенних хімічних речовин та канцерогенів у їжі представляє великий суспільний та науковий інтерес [50]. Визначення мутагенного або генотоксичного механізму відіграє важливу роль в оцінці ризику і вимагає критичної оцінки даних, а також експертного судження [51]. Оцінка небезпечності пов'язана з відповідною класифікацією хімічної речовини та її маркуванням. ЄС використовує систему оцінки небезпечності хімічних речовин, розроблену Організацією Об'єднаних Націй після Саміту ООН про землю 1992 року [52]. Ця глобально гармонізована система класифікації хімічних речовин (UN-GHS) замінює попередні національні та міжнародні підходи. ФАО спеціально рекомендує використовувати цю систему для пестицидів. UN-GHS застосовується в регламенті ЄС щодо класифікації, маркування та упаковки (CLP) – (ЄС) № 1272/2008 і інших юрисдикціях (ЄЕК ООН) [9].

Оцінка IARC та регуляторна оцінка ЄС зазвичай доповнюють одна одну. Різні ролі, методи та джерела інформації IARC та регуляторної оцінок, а також наслідки для здоров'я населення, які повинні враховуватися у разі розбіжностей, узагальнені в таблиці 2.1 [9].

Міжнародне агентство з дослідження раку визначає канцерогенну небезпеку, спричинену професійними факторами, станом навколишнього середовища, способом життя та агентами, як перший крок процесу оцінки

ризик. Агентство розробило міжнародно визнану систему групування, що включає визначені критерії та методологію (Група 1: канцерогенний для людей. Група 2А, 2В: ймовірно та можливо канцерогенний для людей. Група 3: не класифікований стосовно канцерогенності для людей. Група 4: імовірно не канцерогенний для людей.) [53-57]

Нещодавно розроблений підхід до оцінки механістичної інформації, заснований на характеристиках канцерогенів IARC групи 1, застосовувався для гліфосату [58]. Що стосується джерел інформації та даних, то оцінки IARC ґрунтуються насамперед на опублікованих даних, тобто на наукових публікаціях та нормативних оцінках. Галузеві дослідження, що спонсоруються компаніями, використовуються при перегляді та формуванні звітності в регуляторних оцінках, стаючи відповідним вторинним джерелом для регульованих агентів, таких як пестициди. Як наукові публікації так і обов'язкові галузеві дослідження були основними джерелами в оцінці ЄС.

Для пестицидів IARC визначає «канцерогенний агент» як активну пестицидну речовину та її комерційні рецептури; специфічна роль інших інгредієнтів рецептури у виникненні ефектів не розглядається окремо від активних інгредієнтів. Це відповідає ролі людських доказів в оцінках IARC. Епідеміологічні дослідження фермерів та споживачів мають дуже обмежену інформацію про фактичні рівні експозиції [59] та використовують діючу речовину пестицидів як дескриптор, поєднуючи осіб, які піддаються дії різних рецептур без дискримінації різних складів. У нормативному (регуляторному) контексті кожену рецептуру слід оцінювати відповідно до її складу, визначаючи роль активної речовини та інших інгредієнтів; і встановлювати заходи щодо управління ризиками для хімікату, відповідального за ефект або діючої речовини, або компонента рецептури [1].

Рамки UN-GHS та IARC використовують різну термінологію, але визначення достатніх та обмежених доказів раку у людей та тварин схожі і можуть бути використані для встановлення еквівалентності між обома схемами, які представлено у таблиці 2.2.

Таблиця 2.1 Порівняльна характеристика нормативної оцінки ЄС та оцінки IARC

Оцінки	IARC	Нормативна оцінка ЄС
Роль	Ідентифікація на основі небезпеки. Перший крок, який повинні використовувати органи влади в своїх оцінках ризику. Ніякої регуляторної сили.	Наукова оцінка, що охоплює ідентифікацію (класифікацію) небезпеки, характеристику небезпеки (встановлення токсикологічних контрольних значень), оцінку впливу та характеристику ризику. Офіційна підтримка у прийнятті рішень.
Область дії	Вибір IARC, заснований на таких критеріях, як виявлене занепокоєння або впливу на людину. Хімічні, фізичні, біологічні або поведінкові "агенти". 58 пестицидів	Обов'язково 1355 пестицидно-активних речовин у базі даних ЄС. Хімічні та мікробні пестициди.
Метод	IARC розробила методологію, описану вище. Застосовується для всіх агентів.	Для хімічних пестицидів виявлення небезпеки на основі критеріїв UN-GHS Доступні докладні вказівки від ECHA
Джерела інформації	Огляд опублікованої інформації. Резюме спонсорованих галузевими дослідженнями, які використовуються як вторинне джерело, якщо вони отримані з доповідей регуляторних агентств.	Повний набір обов'язкових (керівництво OECD) досліджень GLP та епідеміологічних даних. Огляд наукових рецензійних публікацій за останні 10 років
Склад (рецептура)	"Агент" згрупований як активна речовина та всі рецептурні продукти разом.	Принципи UN-GHS застосовуються до діючої, а потім до кожної композиції, що враховує всі інші компоненти

Цей підхід дозволяє порівняти пестициди, оцінені IARC, з чинною класифікацією ЄС (табл. 2.3). Класифікація ЄС включає наукові оцінки,

проведені Європейським бюро хімічних речовин Європейської комісії (деякі, але не всі, на основі оцінок EFSA) та Комітетом з оцінки ризику Європейського агентства з хімічних речовин.

Таблиця 2.2 Загальне порівняння оцінок канцерогенності пестицидів, проведених EFSA та IARC

EU	Категорія 1A 0	Категорія 1B 17	Категорія 2 53	Класифікація відсутня 30		Не оцінено / немає даних 4
IARC	Група 1 3	Група 2A 8	Група 2B 13	Група 3 34	Група 4 40	Не оцінено 56

Всього було оцінено 53 пестициди в обох системах. Приблизно для половини – 29 з 53 – класифікації рівноцінні; класифікація ЄС є більш суворою / консервативною для 14 пестицидів і менш суворою / консервативною для 11. Слід зазначити, що 8 з 11 пестицидів з більш суворою / консервативною класифікацією за IARC – це ті, що оцінені в останніх монографіях IARC. Нові речовини оцінюються, а інші регулярно переоцінюються, що призводить до змін у класифікації; таким чином, таблиця представляє лише «screen-shot» двох процесів (оцінки та переоцінки). Як IARC, так і нормативні класифікації базуються на інформації, доступній на момент оцінки. Для пестицидів виявлення можливих проблем викликає отримання додаткових доказів та подальшу оцінку; отже, деякі відмінності – це не реальні наукові розбіжності, а результат експертних переоцінок на основі різних джерел доказів.

Таблиця 2.3 – Запропоновані еквіваленти між класифікаційними схемами канцерогенності UN-GHS та IARC

UN-GHS* та CLP**	Категорія 1A Речовини, які, як відомо, мають канцерогенний потенціал для людини. Багато в чому ґрунтується на доказах щодо людей.	Категорія 1B Речовини, які, як вважається, мають канцерогенний потенціал для людини. Багато в чому засновані на доказах щодо тварин.	Категорія 2 Речовини, які підозрюються у канцерогенному потенціалі для людини. Докази, отримані в результаті досліджень на людях та / або тваринах, але недостатньо переконливі для того, щоб визначити це речовина категорії 1A або 1B	Без класифікації Немає достатніх доказів для класифікації речовини як канцерогенної	
IARC	Група 1 Агент є канцерогеном для людини. Ця категорія застосовується лише за наявності достатніх ознак канцерогенності для людини.	Група 2A Агент, ймовірно, канцерогенний для людини. Класифікація агенту цієї категорії рекомендується, якщо немає формальних доказів канцерогенності для людини, але підтверджують показники його канцерогенності та достатньо доказів канцерогенності для експериментальних тварин.	Група 2B Агент, можливо, є канцерогенним для людини. Існує обмежена кількість свідчення про канцерогенність для людини та доказів для тварин або недостатньо доказів для людини, але достатньо доказів канцерогенності для експериментальних тварин.	Група 3 Агент не класифікується щодо його канцерогенності для людини. (Недостатньо доказів для людей і недостатня або обмежена кількість доказів для тварин).	Група 4 Агент, ймовірно, не є канцерогенним для людини. (Є докази, які свідчать про відсутність канцерогенності для людини та для експериментальних тварин).

* Глобальна гармонізована система інформації про безпеку хімічної продукції, що складається з класифікацій, систем маркування та паспорту безпеки хімічних продуктів.

** класифікація, маркування та упаковка

2.2. Оцінка генотоксичності методами IARC та ЄС

Оцінка ЄС враховує тести генотоксичності *in vitro* та дослідження *in vivo*, проведені на ссавцях, оскільки вони вважаються більш актуальними для оцінки ризику для людини [60]. На даний час проведено 16 досліджень *in vivo* на соматичних клітинах та 2 дослідження *in vivo* на статевих клітинах гризунів, яким перорально вводили дозу гліфосату до 5000 мг/кг ваги, або за допомогою внутрішньочеревної ін'єкції. Усі дослідження проводилися відповідно до міжнародно затверджених вказівок. Не виявлено генотоксичного впливу на статеві клітини у щурів чи мишей, які отримували перорально дозу гліфосату до 2000 мг/кг ваги. Індукція розривів ланцюга ДНК, що спостерігається у мишей, які отримували внутрішньочеревні дози, близькі до LD₅₀ або перевищували LD₅₀, були пов'язані з вторинними ефектами цитотоксичності [61, 62]. Способи дії, пов'язані з вторинною цитотоксичністю, повинні бути виключені з оцінки властивого потенціалу генотоксичності [63, 64].

IARC поєднує інформацію про гліфосат та препарати на його основі, збирає результати дослідження на людях, інших ссавцях, інших хребетних, безхребетних та рослинах. Що стосується *in vivo* досліджень ссавців, IARC повідомляє про позитивні ефекти для 5 з 11 досліджень; чотири негативні дослідження формування мікроядер і домінантної летальної мутації. Позитивні ефекти описані лише для внутрішньочеревного введення у дозах 300 мг / кг ваги. Хоча ці ефекти раніше були постульовані як вторинні по відношенню до (цито)токсичності [63, 65], роль (цито) токсичності не обговорюється в монографії IARC. Позитивні ефекти здебільшого спостерігаються в печінці, органі, який вважається невідповідним для оцінки генотоксичних ефектів *in vivo* після внутрішньочеревного введення [63].

При поясненні відмінностей між оцінками IARC та ЄС відносно гліфосату та гербіцидів на його основі слід враховувати такі основні фактори:

джерела доказів та інформації, методологію та загальну мету. Порівняння узагальнено в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Порівняльний підсумок оцінок та висновків IARC та ЄС стосовно гліфосату

Показники	Оцінка IARC	Регуляторна оцінка ЄС
Епідеміологічні дослідження		
Докази: Ті ж людські докази, засновані на опублікованих епідеміологічних дослідженнях. Різні тваринні та механістичні висновки в оцінці правдоподібності.		
Оцінка	Позитивні та негативні асоціації. Асоціації вважаються біологічно правдоподібними	Позитивні та негативні асоціації.. Відсутність біологічної правдоподібності
Висновок	Достатньо для "обмежених доказів" у людини	Суперечливі докази, недостатньо, щоб їх можна розглядати як "обмежені докази"
Канцерогенність для тварин		
Докази	Звіти ЕРА та JMPR США підсумки галузевих досліджень	Повні звіти про галузеві дослідження, що охоплюють більший набір даних про мишей та щурів
Оцінка	Позитивні тенденції в 1/6 статей в деяких дослідженнях. Парні порівняння без відповіді на дозу. Немає вказівок на оцінку узгодженості між дослідженнями, статями або врахуванням надмірної токсичності	Великий набір даних з переважно негативними висновками. Позитивні результати були суперечливими (між статями, статистичними підходами та серед досліджень), позитивні результати спостерігали лише у дуже високих дозах, що перевищують максимально допустиму дозу, або відсутність реакції на дозу.
Висновки	Достатньо доказів канцерогенності для тварин	Навряд чи гліфосат є канцерогенним для тварин згідно з масою свідчень UN-GHS
Генотоксичність		
Докази	5 опублікованих <i>in vivo</i> досліджень на ссавцях, 1 вторинне посилення на галузеві дослідження та дослідження рецептури. Велике охоплення видів ссавців та інших тварин	16 дослідженнях <i>in vivo</i> на ссавцях; орієнтири, що підтримуються додатковими опублікованими дослідженнями. Оцінка обмежена ссавцями та діючою речовиною гліфосатом

Оцінка	<p>Біомаркери аддуктів ДНК та різних типів хромосомних ушкоджень, як правило, позитивні в печінці, але лише при високих внутрішньочеревних дозах (300 мг/кг ваги) із змішаними результатами для нирок та кісткового мозку.</p> <p>Суперечливі ефекти між компонентами рецептури та гліфосатом повідомлялися протягом декількох досліджень, але далі не оцінювалися</p>	<p>Позитивні кластогенні ефекти у 2 із 6 внутрішньочеревних досліджень при високих токсичних дозах (вище LD₅₀) у дослідженнях, що демонструють методологічні недоліки. 1 слабкий позитивний з 8 оральних досліджень, обмежених високою дозою, однією статтю та високим рівнем стандартного відхилення.</p> <p>Позитивні результати в індикативних дослідженнях, таких як розриви нитки ДНК, не виявляють мутагенності, а цитотоксичності.</p> <p>Постійні негативні результати для мутації генів як бактерій, так і клітин ссавців</p>
Висновки	<p>Переконливі докази того, що вплив гліфосату є генотоксичним</p>	<p>Навряд чи є генотоксичним для людини. Немає класифікації за мутагенністю</p>
Загальний висновок про канцерогенність		
	<p>Ймовірно, канцерогенний для людини. IARC Group 2A</p>	<p>Навряд чи є канцерогенним для людини. Немає класифікації як канцероген.</p>

РОЗДІЛ 3. КРИТИЧНИЙ АНАЛІЗ СУЧАСНИХ МЕТОДІВ КОНТРОЛЮ НЕБАЖАНОЇ РОСЛИННОСТІ НА ЗАЛІЗНИЧНОМУ ТРАНСПОРТІ

Усі методи контролю рослинності за критерієм безпечності можна поділити на дві групи: екологічно виправдані та екологічно небезпечні.

До екологічно виправданих методів, що дозволяють попередити ріст та поширення небажаної рослинності у баластному шарі відносяться конструктивні, механічні та біологічні. До екологічно небезпечних методів, що націлені на знищення рослинності – хімічні та термічні (спалювання).

3.1 Знищення рослинності гербіцидами

Історія застосування органічних гербіцидів на залізницях розпочалась у 1950-х роках. На протязі 70 років склад гербіцидів постійно змінювався, від більшості гербіцидів довелося відмовитись через їх негативний вплив на довкілля та погіршення стану здоров'я осіб, що контактували з цими речовинами [3]. На європейських залізницях жорстко фіксується та контролюється використання гербіцидів, ведеться історія їх застосування, що дозволяє науковцям виявити та оцінити негативний вплив *i*-того гербіциду на довкілля через 10-20 років. Для прикладу, на шведських залізницях з 1957 по 1958 рік використовували атразин у поєднанні з діхлобенілом, з 1958 по 1971 рік – амітрол, гліфосат з 1993 року і по теперішній час. У Канаді кожного року розробляється план контролю рослинності на залізниці, який викладається у відкритий для громадськості. Для розпилення гербіцидів використовують спеціальні машини, що зображені на рисунку 3.1.

Ці обприскувачі (рисунок 3.1 б) призначені для рівномірного розподілу розчинів гербіцидів на великих площах. Застосування зазвичай можна коригувати та контролювати за допомогою бортових комп'ютерних систем, щоб врахувати зміни в умовах обробки. Огорнута стріла дозволяє застосовувати гербіцид на задану ширину (наприклад, ширину баласту плюс плече). Огороджені стріли встановлюються на транспортному засобі Hi Rail із силовим насосом для застосування гербіциду.



Рисунок 3.1 Спеціальна техніка для розпилення гербіцидів на канадській залізниці [фото Canadian Pacific Railway]

Також, є більш удосконалена система розпилення гербіцидів (рисунок 3.2). Chlorovision – це автоматизована система ідентифікації бур'янів та застосування гербіцидів. Ця система точно визначає рослинність в зоні обробки шириною 10 метрів і автоматично контролює обладнання для розпилення, щоб обробляти лише цільову рослинність. Ця система включає вбудований GPS, який щодня створює звіт, включаючи зображення та координати GPS.

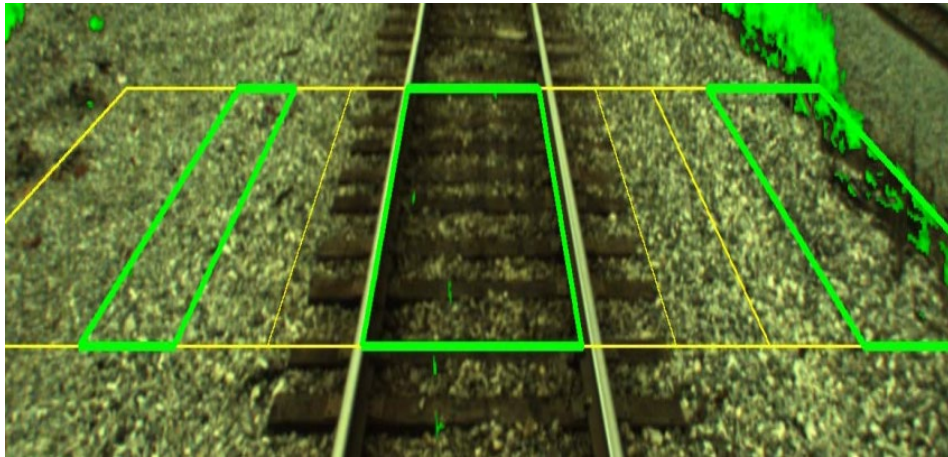


Рисунок 3.2 Принцип роботи автоматизованої системи Chlorovision [фото Canadian Pacific Railway]

Єдиний документ в Україні, який регламентує використання гербіцидів для обробки залізничного полотна та знищення рослинності це НПАОП 63.21-1.25-07 Правила безпеки праці під час виконання робіт у колійному господарстві.

В цьому нормативно правовому акті прописані лише правила загальної безпеки, але ці правила в повній мірі відображають та підтверджують небезпечність отрутохімкатів для працівників та в деякій мірі для довкілля.

Основною умовою проведення обробки є швидкість вітру. Яка повинна бути менше 4 м/с. Дотримання цієї умови дозволяю попередити випадкове забруднення прилеглих територій та є екологічно виправданою.

Інша важлива умова – це оповіщення громадськості про плани щодо застосування гербіцидів для знищення рослинності на залізничному полотні не пізніше ніж за три доби до проведення запланованої обробки. Також це повідомлення стосується заборони випасу домашніх тварин у зоні проведення обробки. Враховуючи вимоги сучасного законодавства, а саме закон «Про оцінку впливу на довкілля» при будівництві нових залізничних коридорів або реконструкції існуючих магістралей обов'язково повинно вноситись на обговорення громадськості питання щодо контролю рослинності.

Використання гербіцидів для обробки залізничного полотна є обмеженням проведення колійних робіт на протязі 20 календарних днів. Тому спочатку проводиться ремонт колії, а потім обробка гербіцидами. У разі виникнення крайньої необхідності проведення робіт потрібен спеціальний дозвіл начальника дистанції колії.

Керівник робіт по знищенню рослинності повинен пройти спеціальну підготовку та має відповідне посвідчення.

На Швейцарській федеральній залізниці заборонено розприскування гербіцидів спеціальними поїздами та технікою, дозволяється тільки ручне локальне розпилення хімічних речовин (рис. 3.3).

Недоліки розглянутого методу: забруднення ґрунту, підземних вод, подальша біоаккумуляція у живих організмах, не завжди є ефективними, сприяють формуванню бідного рослинного покриву, стійкого до їх впливу. Деякі гербіциди є канцерогенами. Починають діяти через 2-3 тижні (поява

видимих ознак загибелі). Даний метод негативно сприймається громадськістю.

Переваги: відносно дешевий, зручний, широкий вибір гербіцидів.



Рисунок 3.3 Використання гербіцидів на Швейцарській федеральній залізниці [66]

3.2 Термічні методи

Термічні методи контролю рослинності – спалювання, використання гарячої пари і води. Всі ці методи спрямовані на знищення клітин рослин за рахунок впливу тепла (високих температур).

Термічні методи мають ряд недоліків:

- значне споживання енергії, що тягне за собою фінансові наслідки;
- екологічні наслідки: випалена земля, супутнє знищення комах, гризунів і більших тварин;
- короткочасний ефект.

Термічні методи вважаються вельми сумнівними. За допомогою даних методів в основному знищується надземна частина рослин, таким чином, рослини, що мають міцне коріння здатні швидко відновлюватися після такої обробки.

Як показують дослідження, щоб при застосуванні термічних методів добитися такого ж ефекту як при використанні хімічних необхідно затрати від 5 до 14 разів більше енергії. Дані методи на сьогоднішній день практично не використовуються на швейцарській залізниці.



Рис. 3.4 Застосування термічних методів на залізничному транспорті [66]

3.3 Конструктивні методи

Ці методи є найбільш ефективними у запобіганні росту нових рослин за рахунок скорочення їх водопостачання в баласті; однак такі заходи, як правило, є найдорожчими і зазвичай застосовуються у разі нового будівництва або в районах, де використання гербіцидів заборонено. Конструктивні методи включають:

- 1) шар асфальту в фундаменті залізничної колії;
- 2) водопроникні бетонні бар'єри в області бровки;
- 3) бокові загородження між баластом і насипом;
- 4) встановлення спеціальної тканини/фольги в області бровки.

На рисунку 3.5 представлено конструктивні методи контролю рослинності, які наглядно демонструють свою ефективність та широко застосовуються на європейських залізницях.

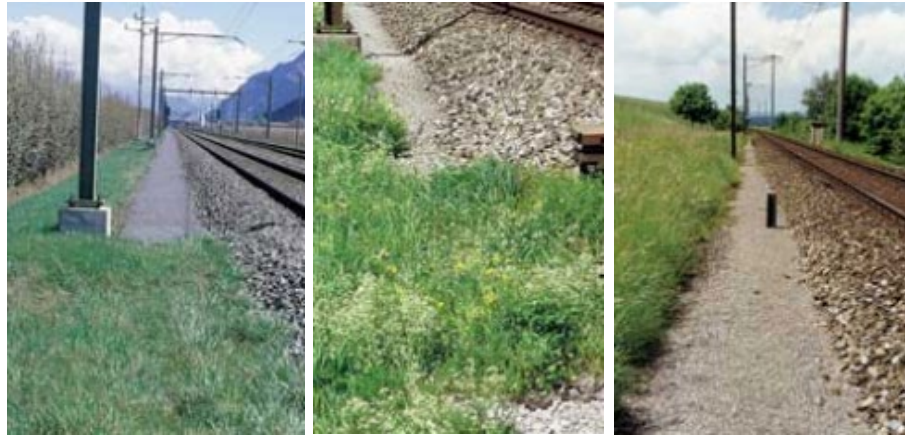


Рисунок 3.5 Бетонні узбіччя на Швейцарських федеральних залізницях [66]

3.4 Механічні методи

1) Очистка баластної призми

По мірі того, як баласт старіє, дрібний пил від стирання баластних каменів, ґрунт, частинки втрачених вантажів починають накопичуватися в ньому, створюючи середовище для утримання води і проростання насіння. Очищення баласту в суху погоду є одним з найбільш важливих заходів боротьби з небажаною рослинністю, оскільки це дозволяє видалити сприятливе середовище для проростання насіння.

Очищення баласту проводиться без демонтажу колії. Основними особливостями колійних машин для очищення баласту є потужні скребкові ланцюгові конвеєри, які викопують забруднений баласт і в той же час готують фундамент для очищеного баласту. Баласт очищається на великих вібруючих грохотах з декількома рівнями відсіву, що забезпечує оптимальну якість.

Також баластний шар можливо очистити за допомогою вакуумного пилососу.

Колійні машини для очищення щєбню, що експлуатуються в Україні

1) Залізнично-будівельна машина FATRAVAC 17000/U вакуумний навантажувач баласту (ВНБ) в робочому режимі виконує функції: очищення залізничних колій від вихлюпів та осадків насипних матеріалів; прибирання і навантаження у власний бункер засміченого щєбню на стрілочних переводах,

станційних та головних коліях на глибину до 600 мм від рівню головки рейок; прибирання засмічувачів з поверхні баластної призми на залізничних мостах і тунелях, на естакадах по очищенню водопровідних пристроїв; прибирання та навантаження у власних бункер наносів при очищенні труб, лотків, водобійних колодязів, кюветів; нарізання траншеї для дренажних труб; виконання підготовчих робіт перед застосуванням щебенеочисних машин типу RM-80 (рис. 3.6) [67].



Рис. 3.6 Вакуумний навантажувач баласту

2) Залізнично-будівельна щебенеочисна машина RM-80 призначена для очищення баласту при всіх видах ремонту колії, стрілочних переводів, для вирізки баласту при пониженні колії без його очищення з видаленням баласту за межі колії або з завантаженням в рухомий склад, який знаходиться на сусідній колії чи в спеціальний рухомий склад для забруднювачів. Машина призначена для роботи на верхній будові колії з рейками будь якого типу на дерев'яних чи залізобетонних шпалах і брусах [68].



Рис. 3.7 Колійна машина на очищення баласту RM-80

3) Планувальник баласту SSP-110 SW/4 може працювати на опорядженні баластної призми самостійно, або в комплексі з іншими колійними машинами. За допомогою двох бокових та центрального плугів рівномірно розподіляє баласт, підібраний на міжколії та укосах баластної призми, вибирає зайвий баласт із середини колії та стрілочного переходу і розподіляє його туди, де його недостатньо [69].

2) Скошування небажаної рослинності

Завдяки цій процедурі в'юнкі рослини не зможуть досягти колії. Крім того, регулярне косіння сприятиме густому росту трави, яка може допомогти витіснити повзучі рослини. При цьому важливо вибрати відповідний час для скошування – до моменту дозрівання насіння.

Профілактичні методи, такі як конструктивний та механічний повинні бути пріоритетним, але на даний час в Україні залізничні шляхи побудовано без конструктивних заходів з контролю рослинності, що значно ускладнює ситуацію.

3.5 Біологічні методи

Ці методи використовуватися в поєднанні з конструктивним та механічними:

- 1) обслуговування зеленої смуги, прилеглої до залізниці;
- 2) складання ґрунтових і рослинних карт, опис проблемних для залізниць рослин;
- 3) видалення кущів і дерев, що створюють тінь на залізничній колії;
- 4) вирощування «корисних» видів рослин уздовж дороги.

Знання видів небажаних рослин і способів їх поширення допомагає підібрати раціональні методи контролю.

На рис 3.8 представлено схематичне зображення екологічно виправданого облаштування залізничної колії і прилеглої смуги відводу (зони відчуження).

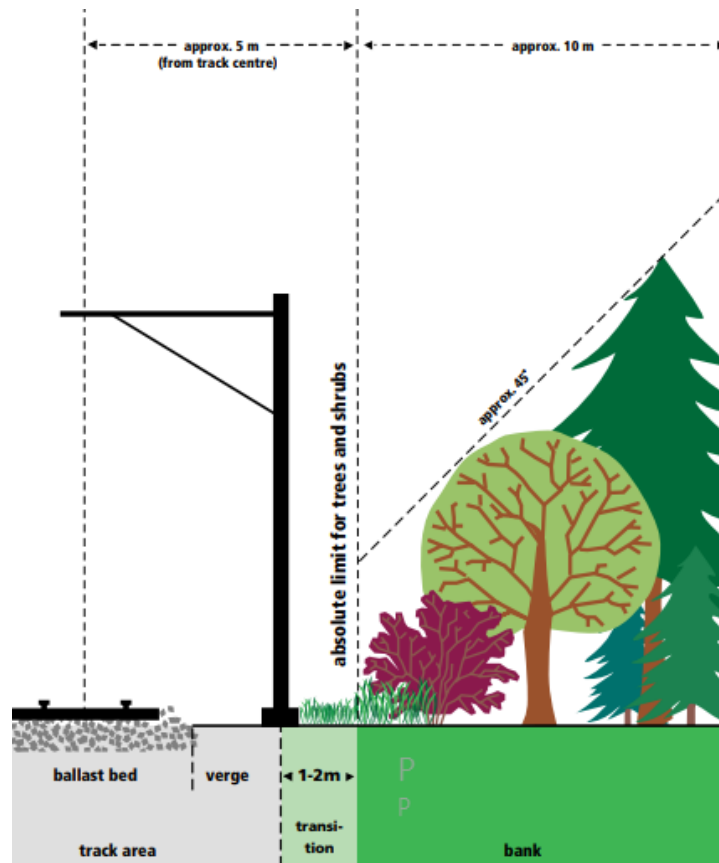


Рис. 3.8 Залізнична колія і смуга відводу

Зони обслуговування: зона інтенсивного контролю - баластний шар, узбіччя, перехідна зона; зона помірному контролю - захисні зелені насадження

При цьому виділяють дві зони обслуговування:

- 1) зона підвищеного (інтенсивного) контролю, яка включає міжколійний простір, узбіччя і перехідну зону (1-2 м), засаджену густою травою;
- 2) зона помірному контролю, яка включає захисні зелені насадження, висота, яких у міру віддалення від залізничної колії повинна зростати (ширина цієї зони близько 10 м).

3.6 Альтернативні методи

Frostbite

«Frostbite» – це система, в якій використовується конденсований вуглекислий газ, отриманий з промислових джерел. Обприскувач «Frostbite 2.0» перетворює рідкий CO₂ в сухий лід після вивільнення в атмосферне повітря і дозволяє користувачеві наносити сухий лід безпосередньо на окремі

рослини. Вуглекислий газ поміщається в балон або канистру з сифоном, які переносяться за допомогою рюкзака. Цей метод успішно використовується для боротьби з бур'янами на газонах і полях для гольфу. Ефективність методу залежить від виду, розміру і життєвого циклу рослин. Циліндр ємністю 20 фунтів може обробляти близько 600 бур'янів [70].



Рис. 3.9 Система «Frostbite» в дії [70]

Також для боротьби з бур'янами використовується звичайний оцет. Оцет є десикантом, він висушує листя рослин, характеризується невибірковою дією. Як правило, оцет – це 5% розчин оцтової кислоти. Даної концентрації досить для осушення молодих бур'янів, в той час як для знищення бур'янів з глибокими коренеплодом необхідне застосування 20% розчину оцтової кислоти [70].

Природні гербіциди – це інгредієнти, що видобуваються безпосередньо з рослин або тварин, на відміну від синтетичних. Будучи природними, вони біологічно розкладаються і не залишають залишків у ґрунті, але вони спеціально не націлені на бур'ян, а це означає, що вони вплинуть і на інші нецільові види. Отже, природні гербіциди доводиться застосовувати лише тоді, коли всі інші методи виявляються невдалими, оскільки вони також вважаються хімічними розчинами при інтегрованій боротьбі з шкідниками, хоча і є природними хімічними речовинами.

Оцтова кислота, лимонна кислота, гвоздична олія та кукурудзяна глютенінова мука мають великий потенціал як несинтетичні гербіциди для

боротьби з бур'янами та використовуються в натуральних гербіцидних продуктах, що доступні на ринку.

Інший клас природних гербіцидів – цинметилін, природний гербіцид, що виробляється видами шавлії, вбиває кілька однорічних трав і пригнічує деякі широколисті види бур'янів; водний фільтрат свіже листя кульок евкаліпта, що суттєво пригнічує раннє зростання сходів бур'янів.

Тим не менш, існує нагальна потреба у додатковому фінансуванні досліджень, щоб прискорити розробку та впровадження ефективних органічних гербіцидів, які є екологічно безпечними.

РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ БІОЛОГІЧНИХ МЕТОДІВ КОНТРОЛЮ ТА РОСЛИННОГО ПОКРИВУ

4.1 Результати експерименту з дослідження ефективності біологічних методів контролю

Біологічні методи контролю на залізницях маловивчені, що відкриваю багато можливостей провести унікальні та оригінальні дослідження їх ефективності. Ці передбачають використання інших «непроблемних» видів рослин у боротьбі з небажаною рослинністю. Екологічна безпека цього методу є безсумнівною, у разі підбору рослин, які не є інвазивними, отруйними або екзотичними для місць, де планується їх посів або висадження. Але необхідно розуміти, що ці методи є тільки складовою комплексного контролю, який обов'язково включає своєчасне очищення (або заміну) баластного шару.

Для проведення експерименту обрано типово газонну травосуміш. Склад суміші представлено на рисунку 4.1. Дана суміш є доступною, відносно недорогою та продається майже у всіх спеціалізованих магазинів з продажу рослин та садового інвентарю. Це важливим фактом, оскільки насіння «корисних» рослин повинно бути доступним для придбання залізничними підрозділами.

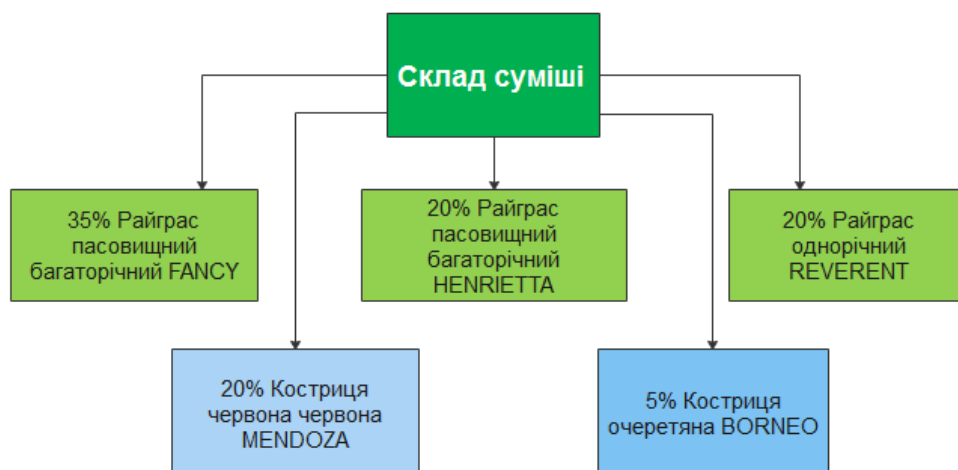


Рисунок 4.1 Склад суміші рослин для проведення експерименту

Експеримент проводився у пластикових ємностях об'ємом 1 л, з діаметром – 14 см та висотою – 10,5 см. Кратність повторення експерименту – 5 разів. У кожен ємність було додано по 10 пророщених насінин рослини розторопша плямиста (проблемна рослина) та 1 г зазначеної газонної травосуміші (корисні рослини).

Тривалість проведення експерименту – два місяці.

На рисунку 4.2 представлено першу стадію проведення експерименту – наповнення ємностей (з продезінфікованим для чистоти експерименту ґрунтом) насінням. Для дезінфекції насіння та ґрунту був використаний спеціальний розчин з корисними бактеріями, які сприяють проростанню насіння, зміцнюють імунітет рослин та їх стійкість до патогенної мікрофлори. Це було зроблено для виключення ймовірності, що рослини можуть загинути внаслідок не міжвидової боротьби, а інфекційного захворювання.



Рисунок 4.2 Посів насіння у ґрунт – перший етап експерименту

Трави починають проростати вже на 3 день, розторопша на 5. У горщику під номером 1 з 10 насінин розторопши проросла тільки 1, але через нестачу світла та конкуренцію загинула на 10 десятий день експерименту, що представлено на рисунку 4.3. У продовж експерименту інші насінини не проростали.



Рисунок 4.3 Повна загибель розторопші у горщику під номером 1.

На рисунку 4.4 представлено стан досліджених рослин на третьому тижні експерименту. Коли добре помітні ознаки загибелі «проблемної» рослини у результаті міжвидової боротьби.



Рисунок 4.4 Загибель розторопши у результаті міжвидової боротьби (за чисельністю газонна трава значно більше за розторопшу)

У таблиці 4.1 представлено протокол та результати дослідження.

Номер ємності	Кількість проростків «проблемної» рослини	Початкова ефективність у %	Ефективність через три тижні у %	Ефективність через два місяці у %
1	1	90 %	Досягла 100 %	100 %
2	4	60 %	Збільшилась до 80 %	Досягла 100%
3	4	60 %	Збільшилась до 70 %	90%
4	5	50 %	Збільшилась до 70 %	80%
5	4	40 %	Збільшилась до 80 %	Збільшилась до 90 %

Зростаючи серед газонних трав розторопша через нестачу світла витягується. Цей процес формує у рослини довгий та тонкий стебель, який легко ламається під дією вітру або вагою листя. Крім того, рослина з подовженим стеблом розвивається повільніше через збільшення часу та шляху транспортування поживних речовин з ґрунту.

У навколишньому середовищі коли рослини сформують дернину проростання іншого насіння буде неможливим за умови

SWOT аналіз запропонованого методу.

Strengths: найбільш екологічно чистий метод контролю, не деструктивний, естетичний, добре сприймається громадськістю. Сприяє фіксації ґрунту, не забруднює довкілля. Результатами дослідження підтверджують значну ефективність. Цінова категорія методу – низька або помірна. Застосування даного методу є складовою екологічного менеджменту, що дозволяє вивести підприємство на більш високий «зелений» рівень та отримати прихильність інвесторів та контролюючих відомств.

Weaknesses: у роботі вивчена тільки міжвидова боротьба газонних трав та розторопши. Невідомо яка буде ефективність у боротьби з іншими проблемними рослинами, такими як пирій, осот, кульбабка, амброзія, берізка, хвоц (який не знищити гліфосатом) і т. д.

Opportunities: розробка біологічних методів знаходиться на початковому етапі та є новим екологічно безпечним напрямком контролю небажаних рослин. Існує багато корисних видів, висота, яких не потребує частих покосів, не створює тінь у зоні баласту. Склад суміші трав може бути різним в залежності від проблемних видів та кліматичних умов (світло, тіні, посухо витривалі). Склад суміші завжди можна коригувати.

Threats: завжди існує ймовірність того, що насіння не проросте, проростки будуть уражені інфекційними захворюваннями або рівень забруднення смуги відводу органічними чи неорганічними речовинами буде занадто високим для нормального розвитку трав'янистого покриття. У разі значного забруднення така міра як зріз забрудненого шару ґрунту може спричинити додаткові затрати.

4.2 Результати дослідження рослинного покриття у смугі відводу

Перший та важливий етап контролю рослинності у зоні баластної призми та смугі відводу – це ідентифікація «проблемних» рослин та стійких до сучасних гербіцидів.

Місце проведення дослідження рослинного покриття – платформа 160 кілометр, Придніпровська залізниця, місто Кам'янське.

Територія поблизу колії з обох боків була поділена на квадрати, площа кожного квадрату 1 м². Загальна кількість квадратів – 10. Загальна площа на якій проведено дослідження 10 м². На рисунку 4.5 представлено схему дослідження. Для кожного квадрату встановлено види рослин та їх кількість.

Дослідження проведено у липні місяці 2020 року.

Результати зведено у таблицю 4.2.

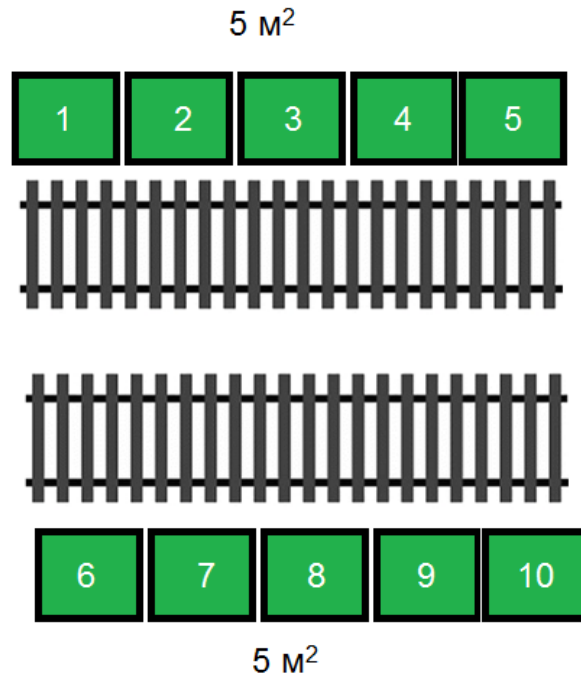


Рисунок 4.5 Схема проведення досліджень

Таблиця 4.2 Рослинний покрив та кількість видів

Номер квадрату	Кількість видів	Види / назва рослин
1	3	Кульбабка лікарська, подорожник, пирій
2	3	Конюшина, полинь, осот рожевий
3	2	Кульбабка лікарська, подорожник
4	3	В'юнок польовий, подорожник
5	4	В'юнок польовий, кульбабка лікарська, подорожник, мокриця
6	2	Пирій повзучий, осот рожевий
7	5	Полин, щавель, в'юнок польовий, горець, мати-й-мачуха, амброзія
8	3	Хвоц польовий, амброзія, борщівник
9	4	Хвоц польовий, пирій повзучий, хрін, в'юнок польовий, кульбабка лікарська
10	7	Хвоц польовий, пирій повзучий, хрін, в'юнок польовий, кульбабка лікарська, полинь, щавель

РОЗДІЛ 5. ОЦІНКА КУМУЛЯТИВНОГО РИЗИКУ ЗАБРУДНЕННЯ ПІДЗЕМНИХ ВОД У НАСЛІДОК ВИКОРИСТАННЯ ГЕРБІЦИДІВ

Вагомим аргументом відмови від використання гербіцидів є кумулятивний ризик забруднення підземних вод. Цей ризик полягає в тому, що гербіциди в залежності від ґрунтових, кліматичних та мікробіологічних умов мігрують з залізничних насипів та забруднюють інші екосистеми. Якщо буде встановлений факт забруднення підземних вод гербіцидами внаслідок їх нераціонального та невиправданого використання на залізничному транспорті, це призведе до еколого-економічних збитків. Також дана ситуація теоретично може призвести до вимушеної відмови від водопостачання залізничних об'єктів з підземних джерел. Цей ризик обов'язково необхідно враховувати при виборі того чи іншого методу контролю та звертати увагу на глибину залягання ґрунтових вод.

У відповідності до швейцарського законодавства гербіциди заборонено використовувати у зонах захисту підземних вод (S1 и S2), зонах з природоохоронним статусом, поблизу поверхневих вод, на мостах, у полосі відводу, у зоні платформ (пасажирські та вантажні станції) [66].

Кумулятивний ризик забруднення підземних вод з часом залежить не тільки від концентрації гербіциду, але і від того, як швидко він розкладається у баластному шарі. Обчислюється цей ризик як інтеграл концентрації від часу, тобто площі під кривими концентрації на рисунку 5.1 Для типової деградації першого порядку. Кінетика зниження концентрації з часом може бути описана наступним чином [3]:

$$C = c_0 e^{-kt}$$

де c – концентрація в момент часу t ,

c_0 – початкова концентрація;

k – константа швидкості першого порядку. Сумарний інтеграл цього рівняння:

$$\int_0^{\infty} c dt = -\frac{c_0}{k} e^{-kt} \Big|_0^{\infty} - 0 + \frac{c_0}{k} = \frac{c_0}{k} = \text{availance}$$

Рисунок 5.1 ілюструє, як гербіциди з низькими дозами (тобто з низьким значенням C_0) можуть становити значний ризик для підземних вод, якщо вони мають повільну швидкість деградації (тобто низьке значення k) [3].

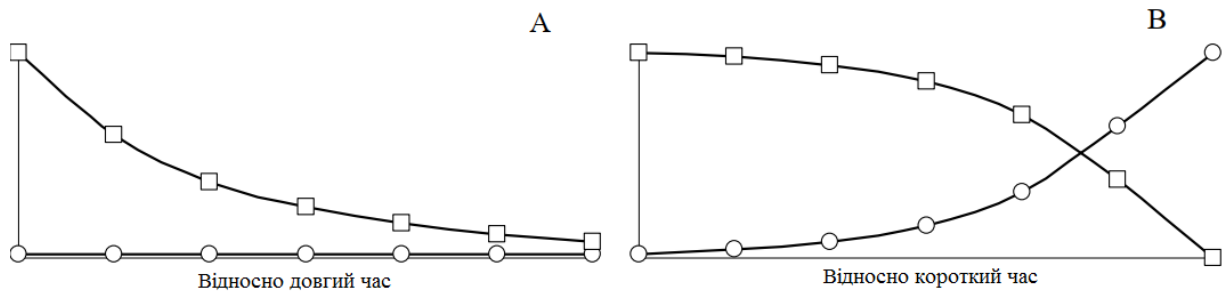


Рисунок 5.1 Основні відмінності між кінетикою деградації гербіцидів першого порядку (А) та пов'язаною з ростом (В) [].

Кометаболічно деградовані гербіциди розкладаються зі швидкістю, яка пропорційна залишковій концентрації (позначено – \square), і, отже, швидкість деградації зменшується з часом, тоді як кількість клітин (позначено – \circ , мікробна маса) залишається на постійному рівні. Метаболічно деградовані гербіциди індукують ріст їх деградаторів (мікробної маси), а отже, кількість клітин і швидкість деградації зростають в геометричній прогресії.

Таким чином, вибір гербіцидів, які підтримують кінетику деградації, пов'язану з ростом, наприклад МЦПА (прийнята абревіатура від англійської назви 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid), було б набагато доцільніше з екологічної точки зору. У ряді держав ЄС, зокрема Німеччини та Австрії, а також в Швейцарії, МЦПА дозволений до використання. За хімічною структурою МЦПА нагадує ауксин, який так сильно прискорює ріст бур'янів, що рослина гине за рахунок перевитрати поживних речовин. Ці гербіциди, як правило, деградують швидше, і швидкість деградації буде ще більше посилена, якщо гербіцид протягом кількох років мігрує тим самим шляхом.

Географічний розподіл мікробної біомаси та її активність у залізничному полотні, значною мірою пов'язані із надходженням органічної речовини, що потрапляє з опалим листям, та зростанням рослин у зоні колії. Це відкриття сприяє впровадженню таких методів як «weed-seeker» або «weed-eye», коли гербіцид застосовується вибірково тільки там, де рослини.

Такі підходи не тільки значно зменшують дозу гербіциду, але й також будуть безпосередньо націлені на найбільш мікробіологічно активні ділянки залізничної колії, збільшуючи, таким чином, ймовірність швидкої деградації гербіциду.

На рисунку 5.2 представлено як рослини обприскуються за методом «weed-seeker» або «weed-eye»,



Рисунок 5.2 Вибіркове обприскування тільки тих ділянок, де є рослинність []

РОЗДІЛ 6. РОЗРАХУНОК ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНОГО ЗБИТКУ ВНАСЛІДОК ЗАБРУДНЕННЯ ЗЕМЕЛЬ ГЕРБІЦИДАМИ НА ОСНОВІ ГЛІФОСАТУ

Розрахунок суми збитку за забруднення земель у результаті використання гліфосату для знищення рослинності у зоні колії та смузі відводу проводимо відповідно до вимог чинного законодавства, а саме за Методикою визначення розмірів шкоди, зумовленої забрудненням і засміченням земельних ресурсів через порушення природоохоронного законодавства, далі – Методика [71].

Відповідно до чинного законодавства України забруднення земель – це накопичення в ґрунтах і ґрунтових водах, внаслідок антропогенного впливу пестицидів і агрохімікатів, важких металів, радіонуклідів та інших речовин, вміст яких перевищує природний фон, що призводить до їх кількісних або якісних змін [71].

Факти забруднення земель встановлюються уповноваженими особами, які здійснюють державний контроль за додержанням вимог природоохоронного законодавства шляхом оформлення актів перевірок, протоколів про адміністративне правопорушення та інших матеріалів, що підтверджують факт забруднення та засмічення земель [71].

Визначення обсягу забруднення земельних ресурсів у кожному випадку є самостійним завданням через різноманітність геоморфологічних, геологічних та гідрологічних умов. За наявності інформації про кількість (об'єм, маса) забруднюючої речовини, яка проникла у певний шар землі, визначаються площа, глибина проникнення [71].

Розміри шкоди обчислюються уповноваженими особами, що здійснюють державний контроль за додержанням вимог природоохоронного законодавства, на основі актів перевірок, протоколів про адміністративне правопорушення та інших матеріалів, що підтверджують факт забруднення земель, протягом шести місяців з дня виявлення порушення [71].

Розмір шкоди від забруднення земель визначається за формулою (6.1), що зазначена у Методиці [71]:

$$P_{\text{ш}} = A \cdot \Gamma_{\text{оз}} \cdot P_{\text{д}} \cdot K_{\text{з}} \cdot K_{\text{н}} \cdot K_{\text{ег}}, \quad (1)$$

де $P_{\text{ш}}$ – розмір шкоди від забруднення земель, грн;

A – питомі витрати на ліквідацію наслідків забруднення земельної ділянки, значення якого дорівнює 0,5;

$\Gamma_{\text{оз}}$ – нормативна грошова оцінка земельної ділянки, що зазнала забруднення (засмічення), грн/кв.м;

$P_{\text{д}}$ – площа забрудненої земельної ділянки, м², за розрахункову площу приймаємо 1 км залізничного двоколійного шляху, шириною 10 м та враховуємо той, факт, що гербіциди розприскують на відстань 10 м від колії. Отже площа забруднення складає $1000 \text{ м} \cdot 30 \text{ м} = 30\,000 \text{ м}^2$.

$K_{\text{з}}$ – коефіцієнт забруднення земельної ділянки, що характеризує кількість забруднюючої речовини в об'ємі забрудненої землі залежно від глибини просочування;

$K_{\text{н}}$ – коефіцієнт небезпечності забруднюючої речовини, значення якого визначається за додатком 1 Методики. Гліфосат відсутній у додатку 1, отже його коефіцієнт небезпечності визначається за ОДК, за класифікацію ВООЗ – III клас небезпечності, помірнонебезпечні речовини, відповідно $K_{\text{н}} = 2,5$;

$K_{\text{ег}}$ – коефіцієнт еколого-господарського значення земель визначається за додатком 2 Методики [71].

Коефіцієнт забруднення землі ($K_{\text{з}}$) визначається в залежності від наявності відомостей про об'єм забруднюючої речовини за формулами (2) або (4).

При наявності інформації про об'єм забруднюючої речовини, що проникла у землю, значення K визначається за формулою (2):

$$K_{\text{з}} = \frac{O_{\text{зр}}}{T_{\text{зш}} \cdot P_{\text{д}} \cdot \Gamma_{\text{п}}}$$

Де $O_{\text{зр}}$ – об'єм забруднюючої речовини, м³;

$T_{зш}$ – товща земельного шару, що є розмірною одиницею для розрахунку витрат на ліквідацію забруднення залежно від глибини просочування і дорівнює 0,2 м;

P_d – площа забрудненої земельної ділянки, m^2 ;

I_p – індекс поправки до витрат на ліквідацію забруднення залежно від глибини просочування забруднюючої речовини (додаток 3 Методики).

При наявності інформації лише про масу забруднюючої речовини, що проникла у землю, об'єм забруднюючої речовини ($O_{зр}$) розраховується за формулою (3):

$$O_{зр} = \frac{V_{зр}}{\rho_{зр}}$$

Де $V_{зр}$ – маса забруднюючої речовини, т;

$\rho_{зр}$ – відносна густина забруднюючої речовини, t/m^3 , значення якої визначається за додатком 4. Відносна густина гліфосату $1,704 \text{ г/см}^3$ або $1,704 \text{ т/м}^3$.

Якщо вміст забруднюючої речовини встановлювався за результатами інструментально-лабораторного контролю, $K_з$ визначається за формулою (4):

$$K_з = \frac{C_{зр} \cdot \Gamma_p}{T_{зш} \cdot I_p \cdot K_{роз}}$$

де $C_{зр}$ – концентрація (масова частка) забруднюючої речовини за результатами інструментально-лабораторного контролю, mg/kg ;

Γ_p – товща земельного шару (глибина), на яку зафіксовано просочування забруднюючої речовини, м;

$T_{зш}$ – товща земельного шару, що є розмірною одиницею для розрахунку витрат на ліквідацію забруднення залежно від глибини просочування і дорівнює 0,2 м;

I_p – індекс поправки до витрат на ліквідацію забруднення залежно від глибини просочування забруднюючої речовини (додаток 3);

$K_{роз}$ – розрахунковий коефіцієнт, що дорівнює 1000000 мг/кг .

Результат обчислень K_z за формулами (2) або (4) заокруглюють і записують до одного знака після коми.

При розрахованому значенні $K_z < 1$ його значення приймається рівним 1,0.

Якщо за наявною інформацією розрахувати коефіцієнт забруднення землі K_z неможливо, він приймається рівним 1,0 [71].

Розрахуємо об'єм гліфосату, що забруднює землю площею 30 000 м² (3 га). Норма витрати гербіцидів 5 л на 1 га, концентрація діючої речовини 360 г гліфосату на 1 л гербіциду (наприклад «RoundUp»). Отже, на 3 га потрібно 15 л гербіциду.

Розрахуємо коефіцієнт забруднення K_z за формулою 2

$$K_z = \frac{0,003}{0,2 \cdot 30\,000 \cdot 0,033} = 0,000015$$

K_z менше 1, отже в розрахунках приймається рівним 1.

Нормативну грошову оцінку розрахуємо для ділянки залізниці між станціями 178 та 175 км Придніпровської залізниці.

Розрахунок грошової оцінки провидимо за допомогою WEB – ресурсу для розміщення результатів робіт загальнонаціональної (всеукраїнської) нормативної грошової оцінки земель сільськогосподарського призначення (крім земель, розташованих у межах населених пунктів) [72].

Розрахуємо розмір шкоди від забруднення земель гліфосатом для земель транспорту та зв'язку (рис. 6.1):

$$1) P_{\text{ш}} = 0,5 \cdot 180670,34 \cdot 1 \cdot 2,5 \cdot 1 = 225\,837,9 \text{ грн.}$$

Розрахуємо розмір шкоди від забруднення земель гліфосатом для земель з більш високим коефіцієнтом еколого-економічного значення $K_{\text{ет}}$ (рис. 6.2):

$$2) P_{\text{ш}} = 0,5 \cdot 126534,11 \cdot 1 \cdot 2,5 \cdot 5,5 = 869\,922 \text{ грн.}$$

При цьому вартість використання гербіцидів на залізничному транспорті для 1 км двоколісного шляху, площею 30 га (з врахуванням

ширини шляху та 10 м з кожної сторони від колії, де як правило проводиться обробка гербіцидами) становить в залежності від виду гербіциду:

1) Гербіцид «Геліос» вартість 1 л – 96,40 грн, концентрація гліфосату 480 г/л (в кислотному еквіваленті 360 г/л). Норма витрати для залізничного транспорту 5 л на 1 га, вартість – 482 грн на га, без урахування вартості робіт з розпилення.

2) Гербіцид «Напалм» 1 л – 114,5 грн. Вартість знищення небажаної рослинності на 1 га – 572,5 грн (без урахування вартості робіт з розпилення).

3) Гербіцид «Глифовіт» 1 л – 85,90 грн, відповідно вартість 1 га – 429,5 грн.



Рисунок 6.1 Нормативна грошова оцінка ділянки землі для проведення розрахунків еколого-економічного збитку

Область:	Запорізька
ПСГ Зона:	Зона Степу
ПСГ Провінція:	Степова Лівобережна
ПСГ Округ:	Донецько-Дніпровський
ПСГ Район:	Оріхівський
Площа:	2.958 га
Нормативна грошова оцінка:	
Рілля (перелоги):	66 404.93 грн.
Пасовища:	13 826.80 грн.
Сіножаті:	12 147.85 грн.
Багаторічні насадження:	126 534.11 грн.
*Розраховано за даними загальнонаціональної нормативної грошової оцінки земель сільськогосподарського призначення станом на 14.12.2019	

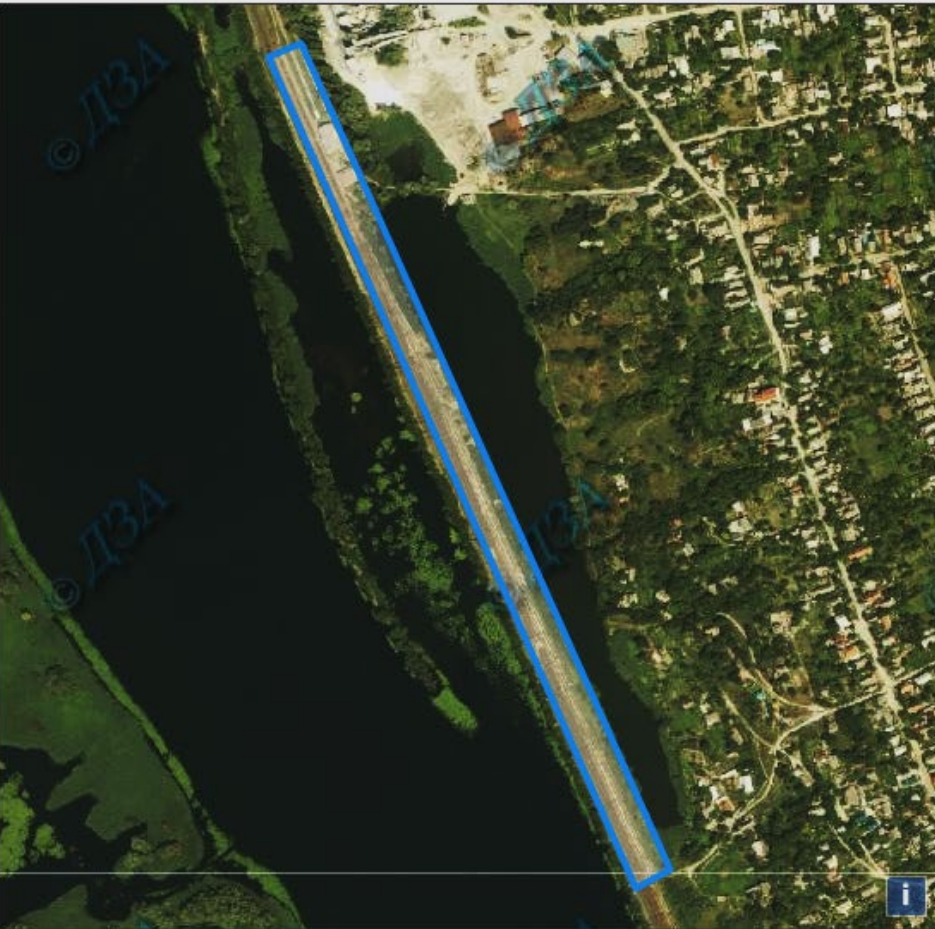


Рисунок 6.2 Нормативна грошова оцінка ділянки землі для проведення розрахунків еколого-економічного збитку (прибережні захисні смуги вздовж річок та навколо водойм)

Вартість гербіцидів на основі гліфосату є комерційно вигідної, відповідно використання хімічних методів боротьби з небажаною рослинністю на залізничному транспорті є найбільш економічно-обґрунтованими. Але з екологічної точки зору дані методи завдають найбільшої шкоди довкіллю та сприяють деградації біогеоценозів. Отже, еколого-економічний збиток від застосування цих методів буде найбільш.

Крім того, необхідно відмітити, що у порівнянні з термічними методами хімічні є більш економічно затратними. Як показують дослідження, щоб при застосуванні термічних методів добитися такого ж ефекту як при використанні хімічних необхідно затрати від 5 до 14 разів більше енергії. Дані методи на сьогоднішній день практично не використовуються на шведській залізниці.

Також в роботі було проаналізовано вартість конструктивних методів боротьби з небажаною рослинністю на залізничному транспорті. Ці методи є найдорожчими та їх впровадження є доцільним на початковій стадії будівництва залізничного шляху. Але ці методи мають довготривалий ефект, при правильній експлуатації він складає 30 – 40 років. Необхідно відмітити, що застосування гербіцидів є щорічним і може проводитись навіть два рази на рік.

Механічні методи контролю небажаної рослинності:

Очищення баласту (ефективність від 20 до 40 за умови хорошого очищення + конструктивні методи) вартість: 300-800 \$ / м²

Вакуумна очищення баласту. Метод всмоктування (4-5 \$ / м²)






Видалення бур'янів механічним способом (1 \$ / м²)

Ручна прополка (4-5 \$ / м²).

Як бачимо вартість більш екологічно безпечних методів значно перевищує вартість використання гербіцидів на залізничному транспорті. Хімічні методи є найбільш дешевими, але їх ефективність короткочасна.

В таблиці 6.1 проведено порівняльну оцінку вартості гербіцидів на основі гліфосату та гербіцидів з іншою діючою речовиною.

Таблиця 6.1 – Порівняльна оцінка вартості гербіцидів

Назва	Зовнішній вигляд	Концентрація діючої речовини	Вартість
Триатлон (гербіцид Прима + гранстар + хармони)		тифенсульфурон-метил, 300 г / кг + трибенурон-метил, 300 г / кг + флорасулам, 100 г / кг	3 291,30 грн. за 0,5 кг
Гербіцид Толазин (гербіцид Примекстра TZ Голд)		римсульфурон, 250 г/кг	221,10 грн /л
Гербіцид Прайм (гербіцид Прима)		2, 4-Д 452, 5 г/л + флорасулам 6, 25 г/л	164,60 грн /л
Гербіцид Віталайт 5л (Гербіцид Євролайтинг)		Имазапир, 15 г / л + имазамокс, 33 г / л.	429,30 грн /л
Гербіцид Тотал		Гліфосат, 480 г/л	90,60 грн /л
Гербіцид Отаман		Гліфосат, 480 г/л	85,90 грн /л



Бітумний бар'єр
20 - 80 \$ за кв. м



Бічні бар'єри
300 - 800 \$ за кв. м



Пористі бетонні бар'єри
150 - 300 \$ за кв. м



+ Вставка фольги
100 - 150 \$ за кв. м

Рис. 6.3 – Вартість конструктивних методів

ВИСНОВКИ

В магістерській дипломній роботі детально проаналізовано сучасні наукові статті, які присвячені впливу залізниць на забруднення ґрунту, поверхневих та підземних вод гербіцидами. Визначено, що гербіциди на основі гліфосату є найбільш поширеними у всьому світі і також використовуються на українських залізницях для знищення небажаної рослинності. Починаючи з 1980-1990 років тільки гербіциди з діючою речовиною гліфосат використовувались на швейцарській, шведській та німецькій залізницях. Але адміністрація цих залізниць вже заявила про поступову відмову від гербіцидів задля збереження довкілля. Тому розробка технології безгербіцидного контролю рослинності є актуальним та важливим завданням. В роботі є посилання на провідних закордонних вчених та звіти авторитетних європейських агентств.

У другому розділі проведено порівняльний аналіз методів оцінок канцерогенності гліфосату. Розроблено таблицю еквівалентності між класифікаційними схемами канцерогенності UN-GHS (Глобальна гармонізована система інформації про безпеку хімічної продукції, що складається з класифікацій, систем маркування та паспорту безпеки хімічних продуктів) та IARC (Міжнародне агентство з дослідження раку).

У третьому розділі проведено критичний аналіз існуючих методів контролю та знищення небажаної рослинності, що використовуються у Європі, Канаді та Австралії. Більш екологічно чистими є методи попередження росту та поширення рослин. Встановлено, що біологічні методи є недостатньо вивченими у світовій практиці. Тому дослідження можливості застосування та ефективності цих методів є досить доречним та актуальним в рамках євроінтеграції України та процедури ОВД для нових залізничних магістралей.

У четвертому розділі детально описані результати проведеного експерименту. За розробленою методикою визначено ефективність

біологічних методів контролю проблемних рослин. У якості проблемної рослини обрано розторопшу плямисту, яка поширена на всій території України та в Європі. Висновок за результатами експерименту ефективність використання біологічного методу в середньому складає 92%. Також, проведено SWOT аналіз запропонованого методу. Важливі умови впровадження цього методу як складової всього процесу контролю – чистий баластний шар (без ґрунтових часток та органічної речовини).

З метою підвищення рівня екологічної безпеки територій залізниць в четвертому розділі детально проаналізовані сучасні та еко безпечні методи контролю небажаної рослинності: конструктивні, механічні та біологічні.

В останньому розділі розраховано еколого-економічний збиток від забруднення земель гербіцидами на основі гліфосату, який коливається від 225 837,9 до 869 922 гривень за 1 км шляху. Розрахунки проводились відповідно до Методики визначення розмірів шкоди, зумовленої забрудненням і засміченням земельних ресурсів через порушення природоохоронного законодавства.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Schweinsberg, F., Abke, W., Rieth, K., Rohmann, U., & Zullei-Seibert, N. (1999). Herbicide use on railway tracks for safety reasons in Germany? *Toxicology Letters*, 107(1–3), 201–205. [https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(99\)00048-X](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(99)00048-X)
2. Skark, C., Zullei-Seibert, N., Willme, U., Gatzemann, U., & Schlett, C. (2004). Contribution of non-agricultural pesticides to pesticide load in surface water. *Pest Management Science*, 60(6), 525–530. <https://doi.org/10.1002/ps.844>
3. Cederlund, H. (2006). The microbiology of railway tracks – towards a rational use of herbicides on Swedish railways. Doctoral thesis. ISSN 1652-6880. ISBN 91-576-7093-5.
4. Torstensson, L. (1994). Mobility and transport of diuron in railway embankments. In *Environmental behaviour of pesticides and regulatory aspects. Section V: Outdoor Experiments*. Edited by A. Copin, G. Houins, L. Pussemier & J.F. Salembier. Brussels, 366–371.
5. Torstensson, L. (2001). Use of herbicides on railway tracks in Sweden. *Pesticide Outlook* 12, 16–21. Doi: 10.1039/b1008021
6. Torstensson, L. & Börjesson, E. (2004). Use of imazapyr against *Equisetum arvense* on Swedish railway tracks. *Pest Management Science* 60, 565–569. Doi: <https://doi.org/10.1002/ps.856>
7. Torstensson, L., Börjesson, E. & Stenström, J. (2005). Efficacy and fate of glyphosate on Swedish railway embankments. *Pest Management Science* 61, 881–886. Doi: <https://doi.org/10.1002/ps.1106>
8. Torstensson, L., Cederlund, H., Börjesson, E. & Stenström, J. (2002). Environmental problems with the use of diuron on Swedish railways. *Pesticide Outlook* 13, 108–111. Doi: <https://doi.org/10.1039/B205184M>
9. Tarazona, J. V., Court-Marques, D., Tiramani, M., Reich, H., Pfeil, R., Istace, F., Crivellente, F. (2017). Glyphosate toxicity and carcinogenicity: a review of the scientific basis of the European Union assessment and its differences with

IARC. Archives of Toxicology, 91(8), 2723–2743. doi: 10.1007/s00204-017-1962-5

10. Gill, J.P.K., Sethi, N., Mohan, A. et al. (2018). Glyphosate toxicity for animals. Environmental Chemistry Letters, 16(2), 401-426. <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0689-0>

11. Verderame, M., & Scudiero, R. (2019). How Glyphosate Impairs Liver Condition in the Field Lizard *Podarcis siculus* (Rafinesque-Schmaltz, 1810). Histological and Molecular Evidence. BioMed research international, 2019, 4746283. doi:10.1155/2019/4746283

12. Reynoso, E. C., Torres, E., Bettazzi, F., & Palchetti, I. (2019). Trends and Perspectives in Immunosensors for Determination of Currently-Used Pesticides: The Case of Glyphosate, Organophosphates, and Neonicotinoids. Biosensors, 9(1), 20. doi:10.3390/bios9010020

13. Tsai W. T. (2019). Trends in the Use of Glyphosate Herbicide and Its Relevant Regulations in Taiwan: A Water Contaminant of Increasing Concern. Toxics, 7(1), 4. doi:10.3390/toxics7010004

14. Bettazzi, F., Romero Natale, A., Torres, E., & Palchetti, I. (2018). Glyphosate Determination by Coupling an Immuno-Magnetic Assay with Electrochemical Sensors. Sensors (Basel, Switzerland), 18(9), 2965. doi:10.3390/s18092965

15. Mao, Q., Manservigi, F., Panzacchi, S., Mandrioli, D., Menghetti, I., Vornoli, A., ... Hu, J. (2018). The Ramazzini Institute 13-week pilot study on glyphosate and Roundup administered at human-equivalent dose to Sprague Dawley rats: effects on the microbiome. Environmental health : a global access science source, 17(1), 50. doi:10.1186/s12940-018-0394-x

16. S. Felling, L. Del Coco, S. Kaleb, G. Guarnieri, S. Frascetti, A. Terlizzi, F.P. Fanizzi and A. Falace (2018). The response of the algae *Fucus virsoides* (Fucales, Ochrophyta) to Roundup solution exposure: A metabolomics approach. Environmental Pollution, 2019, Volume 254, Page 112977. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.112977

17. Jing Ye, Chen Huang, Zhihao Qiu, Liang Wu, Chao Xu (2019). The Growth, Apoptosis and Oxidative Stress in *Microcystis viridis* Exposed to Glyphosate, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 103, Issue 4, pp 585–589.
18. Székács, A. and Darvas, B. (2018). Re-registration Challenges of Glyphosate in the European Union. *Frontiers in Environmental Science*. Doi: <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00078>
19. Гліфосат. Інтернет ресурс, режим доступу – <https://uk.wikipedia.org/Гліфосат>
20. Кузнецова Е. М., Гринько А. П., Чміль В. Д. Методи определения глифосата в сільськогосподарському і продовольственому сировині і продуктах харчування // *Проблеми харчування*. – 2008. - № 4. – С. 55-68.
21. Glyphosate Weed Control Methods Handbook. The Nature Conservancy / [Tu M., Hurd C., Robinson R., Randall J.M.], 2001. – P. 701-710.
22. Carlisle S.M. Glyphosate in the environment / S.M. Carlisle, J.T. Trevors // *Water Air Soil Pollut.* – 1988. – Vol. 39. – P. 409-420.
23. Evans D.D. Effects of high dietary concentrations of glyphosate on a species of bird, marsupial and rodent indigenous to Australia / D.D. Evans, M.J. Batty // *Environmental toxicology and chemistry*. – 1986. – Vol. 5. – P. 399. – 401.
24. Glyphosate // *The e-Pesticide Manual*. – Version 3.0. – 2003-04. – 13th Edition. Ed.: C.D.S. Tomlin. BCPC.
25. Кузнецова Е. М., Чміль В. Д. Гліфосат: поведінка в навколишньому середовищі і рівні залишків // *Український журнал сучасних проблем токсикології*, 2010, 1, 87-95.
26. Доповнення до переліку пестицидів та агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, Київ, 2009. – 304 с.
27. Duke SO, Powles SB. Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. *Pest Manag Sci*. 2008; 64, 319–325. doi: 10.1002/ps.1518.

28. Kim YH, Hong JR, Gil HW, Song HY, Hong SY (2013). Mixtures of glyphosate and surfactant TN20 accelerate cell death via mitochondrial damage-induced apoptosis and necrosis. *Toxicol In Vitro*, 27(1):191-7.

29. Mesnage R, Bernay B, Séralini GE (2013). Ethoxylated adjuvants of glyphosate-based herbicides are active principles of human cell toxicity. *Toxicology*, 16; 313(2-3), 122-8.

30. Nobels I, Spanoghe P, Haesaert G, Robbens J, Blust R (2011). Toxicity ranking and toxic mode of action evaluation of commonly used agricultural adjuvants on the basis of bacterial gene expression profiles. *PLoS One*. 2011; 6(11):e24139.

31. Hance R.J. Adsorption of glyphosate by soil / R.J. Hance // *Pestic.Sci.* – 1976. – Vol. 7. – P. 363-366.

32. Glass R.L. Phosphate adsorption by soil and clay minerals / R.L. Glass // *Journal of Agricultural Food Chemistry.* – 1987. – Vol. 35(4). –11 P. 497-500.

33. *Pesticide Fact Handbook* : U.S. EPA. Noyes Data Corporation. Park Ridge, New Jersey, 1990. – Vol. 2. – P. 301-312.

34. Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forest soil in Galicia, north-west Spain / [F. Veiga, J.M. Zapata, M.L. Fernandez Marcos, E. Alvarez] // *The Science of The Total Environment.* – 2001. – Vol. 271. – Issue 1-3. – P. 135-144.

35. U.-B. Cheah. Degradation of Four Commonly Used Pesticides in Malaysian Agricultural Soils / U.-B. Cheah, R.C. Kirkwood, K.-Y. Lum. – *J. Agric. Food Chem.*. – 1998. – Vol. 46 (3). – P. 1217-1223.

36. Fate and availability of glyphosate and AMPA in agricultural soil / [L. Simonsen, I.S. Fomsgaard, B. Svensmark, N.H. Spliid] // *Journal of Environmental Science and Health.* – Part B. – 2008. – Vol. – 43. – Issue 5. – P. 365-375.

37. *The e-Pesticide Manual. Version 5.0.* – 2009-2010.

38. *Pesticide residues in food – 1986. Evaluations – 1986 / Part I-Residues.* Rome, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues (FAO Plant Production and Protection. – Paper 78).

39. Defarge, N., Spiroux de Vendômois, J., & Séralini, G. E. (2018). Toxicity of formulants and heavy metals in glyphosate-based herbicides and other pesticides. *Toxicology Reports*, 5, 156–163. doi: <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2017.12.025>

40. Guyton Kathryn Z., Loomis Dana, Grosse Yann, El Ghissassi, Fatiha Benbrahim-Tallaa, Lamia Guha, Scoccianti Chiara, Mattock Heidi, Straif Kurt. Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate (англ.) // *The Lancet : journal*. – Elsevier, 2015. – Vol. 16, no. 5. – P. 490–491. – ISSN 14702045. – DOI:10.1016/S1470-2045(15)70134-8.

41. Cressey Daniel. Widely used herbicide linked to cancer (англ.) // *Nature*. – 2015. – ISSN 1476-4687. – DOI:10.1038/nature.2015.17181.

42. IARC Monographs Volume 112: evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides. International Agency for Research on Cancer, World Health Organization (20 марта 2015).

43. Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance

44. http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/2016_JMPR_Summary_Special.pdf

45. Séralini, G., Clair, E., Mesnage, R. et al. Republished study: long-term toxicity of a Roundup herbicide and a Roundup-tolerant genetically modified maize. *Environ Sci Eur* 26, 14 (2014) doi:10.1186/s12302-014-0014-5

46. Glyphosate not classified as a carcinogen by ECHA (англ.). ECHA (17 March 2017). Дата обращения 15 марта 2017.

47. Sam Levin. Monsanto ‘bullied scientists’ and hid weedkiller cancer risk, lawyer tells court (англ.). *the Guardian* (10 July 2018). Дата обращения 10 июля 2018.

48. Danny Hakim. Monsanto Weed Killer Roundup Faces New Doubts on Safety in Unsealed Documents

49. Monsanto told to pay \$289m in cancer trial (англ.), *BBC News* (11 августа 2018). Дата обращения 11 августа 2018.

50. Barlow S, Schlatter J. Risk assessment of carcinogens in food. *Toxicol Appl Pharmacol.* 2010;243:180–190. doi: 10.1016/j.taap.2009.11.004.

51. Eastmond DA. Factors influencing mutagenic mode of action determinations of regulatory and advisory agencies. *Mutat Res Rev Mutat Res.* 2012;751:49–63. doi: 10.1016/j.mrrev.2012.04.001.

52. Pratt IS. Global harmonisation of classification and labelling of hazardous chemicals. *Toxicol Lett.* 2002;128:5–15. doi: 10.1016/S0378-4274(01)00529-X.

53. Guyton KZ, El Ghissassi F, Benbrahim-Talaa L, Grosse Y, Loomis D, Straif K. Recent progress in mechanistic data evaluation: the iarc monographs perspective. *Environ Mol Mutagen.* 2015;56:S84–S84

54. Guyton KZ, Loomis D, Grosse Y, El Ghissassi F, Benbrahim-Tallaa L, Guha N, et al. Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate. *Lancet Oncol.* 2015;16:490–491. doi: 10.1016/S1470-2045(15)70134-8.

55. Lauby-Secretan B, Loomis D, Baan R, El Ghissassi F, Bouvard V, Benbrahim-Tallaa L, et al. Use of mechanistic data in the iarc evaluations of the carcinogenicity of polychlorinated biphenyls and related compounds. *Environ Sci Pollut Res.* 2016;23:2220–2229. doi: 10.1007/s11356-015-4829-4.

56. Pearce N, Blair A, Vineis P, Ahrens W, Andersen A, Anto JM, et al. Iarc monographs: 40 years of evaluating carcinogenic hazards to humans. *Environ Health Perspect.* 2015;123:507–514.

57. Straif K, Loomis D, Guyton K, Grosse Y, Lauby-Secretan B, El Ghissassi F, et al. Future priorities for the iarc monographs. *Lancet Oncol.* 2014;15:683–684. doi: 10.1016/S1470-2045(14)70168-8.

58. Smith MTGK, Gibbons CF, Fritz JM, Portier CJ, Rusyn I, DeMarini DM, Caldwell JC, Kavloc RJ, Lambert P, Hecht SS, Bucher JR, Stewart BW, Baan R, Cogliano VJ, Straif K. Key characteristics of carcinogens as a basis for organizing data on mechanisms of carcinogenesis. *Environ Health Perspect.* 2016; 124:713–721. doi: 10.1289/ehp.1408166

59. Ntzani EECM, Ntritsos G, Evangelou E, Tzoulaki I (2013) Literature review on epidemiological studies linking exposure to pesticides and health effects. Efsa supporting publication 2013:En-497, pp 159

60. Yauk CL, Aardema MJ, van Benthem J, Bishop JB, Dearfield KL, DeMarini DM, et al. Approaches for identifying germ cell mutagens: report of the 2013 iwgt workshop on germ cell assays. *Mutation Res Genetic Toxicol Environ Mut.* 2015;783:36–54. doi: 10.1016/j.mrgentox.2015.01.008.

61. JMPR (2006) Pesticide residues in food – 2004. Joint fao/who meeting on pesticide residues evaluations 2004 part ii—toxicological. Who/pcs/06.1. Who, malta.

62. Kier LD. Review of genotoxicity biomonitoring studies of glyphosate-based formulations. *Crit Rev Toxicol.* 2015; 45:209–218. doi: 10.3109/10408444.2015.1010194

63. Bryce SM, Bemis JC, Mereness JA, Spellman RA, Moss J, Dickinson D, et al. Interpreting in vitro micronucleus positive results: simple biomarker matrix discriminates clastogens, aneugens, and misleading positive agents. *Environ Mol Mutagen.* 2014;55:542–555. doi: 10.1002/em.21868.

64. Kitamoto S, Matsuyama R, Uematsu Y, Ogata K, Ota M, Yamada T, et al. Optimal dose selection of n-methyl-n-nitrosourea for the rat comet assay to evaluate DNA damage in organs with different susceptibility to cytotoxicity. *Mutation Res Genetic Toxicol Environ Mutagen.* 2015;786: 129–136. doi: 10.1016/j.mrgentox.2015.05.001.

65. Heydens WF, Healy CE, Hotz KJ, Kier LD, Martens MA, Wilson AGE, et al. Genotoxic potential of glyphosate formulations: mode-of-action investigations. *J Agric Food Chem.* 2008;56:1517–1523. doi: 10.1021/jf072581i.

66. Vegetation Control on Railway Tracks and Grounds. Swiss Railroad (2001). Swiss Federal Railways (SBB/CFF/FFS), Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape (SAEFL), Federal Transport Office (BAV), 33 p.

67. Положення про експлуатацію і застосування вакуумного навантажувача баласту « FATRAVAC 17000/U » (ВПБ)

68. Положення про експлуатацію і застосування залізнично-будівельної щебенеочисної машини RM-80

69. Положення про експлуатацію і застосування планувальника баласту SSP-110 SW/4 при ремонтах колії

70. Knight, S. Railroad management, vegetation control and toxics reduction: A Report for Standing Together for Healthy Solutions, Montpelier, Vermont, 2015. – p. 22.

71. Методика визначення розмірів шкоди, зумовленої забрудненням і засміченням земельних ресурсів через порушення природоохоронного законодавства

72. Нормативна грошова оцінка землі. Інтернет ресурс, режим доступу: <https://ngo.land.gov.ua/>