

# ОЦЕНКА ОПАСНОСТИ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ДЕЛЬТАМЕТРИНА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ПРЕПАРАТАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ ЗАПАСОВ ЗЕРНА ПРИ ХРАНЕНИИ

И.В. Лепешкин, кандидат мед. наук

ГП «Научный центр превентивной токсикологии, пищевой и химической безопасности имени академика Л.И. Медведя Министерства здравоохранения Украины», г. Киев

**Резюме.** Дельтаметрин — инсектицид, який застосовується для контролю широкого спектра шкідників у сільському господарстві. Деякі формуляції на базі дельтаметрину рекомендовані для обробки зерна в сховищах.

На базі токсикологічної оцінки діючої речовини в Україні була рекомендована та затверджена допустима добова доза (ДДД) дельтаметрину. Польові дослідження з визначення залишків дельтаметрину були проведені в Україні в 2009 та 2012 роках. За допомогою різних препаративних форм дельтаметрину було оброблено зерно хлібних злаків, яке зберігалось в сховищах. Залишкові кількості дельтаметрину в зерні були вивчені за допомогою високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). Як показали результати досліджень, залишкові кількості дельтаметрину в зерні ячменю становили 0,13 та 0,24 мг/кг, зерні пшениці — 0,22 та 0,35 мг/кг. На базі проведених досліджень були запропоновані МДР та гігієнічні регламенти. Застосування дельтаметрину для захисту зерна, що знаходиться в сховищах, не несе небезпеки для користувачів сільськогосподарської продукції.

Ключові слова: дельтаметрин, залишкові кількості, зерно в сховищах, оцінка небезпечності.

**Резюме.** Дельтаметрин — инсектицид, применяемый для контроля широкого спектра вредителей в сельском хозяйстве. Некоторые формуляции на базе дельтаметрина рекомендованы для обработки зерна в хранилищах.

На базе токсикологической оценки действующего вещества в Украине была рекомендована и утверждена допустимая суточная доза (ДСД) дельтаметрина. Полевые исследования по определению остатков дельтаметрина были проведены в Украине в 2009 и 2012 годах. С помощью различных препаративных форм дельтаметрина было обработано зерно хлебных злаков, которое находилось в зернохранилищах. Остаточные количества дельтаметрина в зерне были изучены с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Как показали результаты исследований, остаточные количества дельтаметрина в зерне ячменя составляли 0,13 и 0,24 мг/кг, зерне пшеницы — 0,22 и 0,35 мг/кг. На базе проведенных исследований были предложены МДУ и гигиенические регламенты. Применение дельтаметрина для защиты зерна, находящегося в хранилищах, не несет опасности для пользователей сельскохозяйственной продукции.

Ключевые слова: дельтаметрин, остаточные количества, зерно на хранении, оценка опасности.

**Summary.** Deltamethrin is a widely used insecticide for wide range of pests control in agriculture. The formulation on the basis of deltamethrin recommended for protection of stored commodities. On the basis of toxicological assessment of active substance, the ADI were recommended and approved in Ukraine. Field trials were conducted in Ukraine in 2009, 2012. During trials stored cereal grain were treated by different deltamethrin formulation. Residual quantities of deltamethrin in grain have been studied by HPLC. As a result of conducted experiment it was establish that the deltamethrin residue on barley were 0,13, 0,24 mg/kg. Residues of wheat were 0,22, 0,35 mg/kg. On the basis of conducted experiment, an MRL and post-treatment interval has been recommended. Use of deltamethrin on stored cereal grain will not result in a consumer exposure exceeding the toxicological reference value.

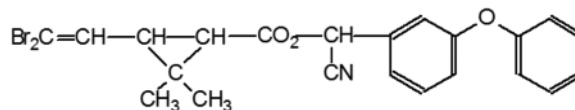
Key words: deltamethrin, residues, stored grain, hazard assessment

Несмотря на появление на рынке средств защиты растений новых классов инсектицидов, немаловажную роль в борьбе с вредителями сельскохозяйственных культур продолжают играть инсектициды класса синтетических пиретроидов. Наиболее часто используемым представителем этого класса соединений является дельтаметрин, который относится к контактно-кишечным инсектицидам широкого спектра действия.

Химическое название действующего вещества: — (S)- $\alpha$ -циано-3-феноксibenзил(1R,3R)-3-(2,2-

дибромвинил)-2,2-диметилцикло-пропанкарбок-силат (IUPAC).

Структурная формула:



В соответствии с [1] препараты на основе дельтаметрина разрешены к применению на зерновых, овощных, масличных культурах, в садах и

виноградниках для защиты от грызущих и сосущих вредителей (трипсы, клопы, долгоносики, совки, жуки и др.).

Инсектициды К-Обиоль 25 ЕС, КЭ (дельтаметрин, 25 г/л + синергист пиперонил бутоксид, 225 г/л), К-Обиоль ULV6, УМО (дельтаметрин, 6 г/л + синергист пиперонил бутоксид, 54 г/л) производства Bayer SAS Environmental Science, Франция используются во многих странах для защиты запасов зерна на хранении с нормами расхода 20 мл/т и 0,084 л/т соответственно и предлагаются к использованию в Украине.

Широкое использование дельтаметринсодержащих инсектицидов для контроля вредителей на различных культурах в Украине, регистрация новых препаративных форм, ряд неблагоприятных токсических эффектов этого соединения делают актуальной оценку риска применения данных инсектицидов для потребителей сельскохозяйственной продукции.

Данная задача решалась путем анализа результатов токсикологических исследований и полевых испытаний как в Украине, так и за рубежом, и включала в себя обобщенную токсикологическую оценку действующего вещества дельтаметрина наряду с гигиенической оценкой динамики содержания остаточных количеств (ОК) дельтаметрина для защиты хранящихся запасов зерновых культур в Украине.

Следует учесть, что несмотря на специфику применения препарата в зернохранилищах, гигиенический норматив для зерна хлебных злаков (хранящиеся запасы) в Украине для дельтаметрина отсутствует [2].

#### Материалы и методы исследования

Образцы препаратов К-Обиоль 25 ЕС, КЭ (д.в. дельтаметрин, 25 г/л + синергист пиперонил бутоксид, 225 г/л), К-Обиоль ULV6, УМО (д.в. дельтаметрин, 6 г/л + синергист пиперонил бутоксид, 54 г/л) были представлены компанией Bayer SAS Environmental Science, Украина.

Обработка зерна запасов на хранении (пшеницы, ячменя) проводилась в период государственных испытаний препаратов в Украине в 2009 и 2012 годах.

При аэрозольной обработке использован опрыскиватель ручной «Solo 401» (Германия) и ленточный транспортер.

В 2009 г. обработка ячменя препаратом К-Обиоль ULV6, УМО проводилась в Дерезнянском районе Хмельницкой области. Норма расхода — 0,084 л/т.

В 2012 г. обработка ячменя препаратом К-Обиоль 25 ЕС, КЭ происходила в Фастовском (склад 1 — сорт «Солнцедар») и Белоцерковском районах (склад 2 — сорт «Паллидум 107»). Пшеница обрабатывалась препаратом в

Барышевском районе (склад 3 — сорт «Коллективная 3», склад 4 — сорт «Полесская 90»). Норма расхода — 20 мл/т.

Содержание действующего вещества в зерне злаковых культур определяли в соответствии с [3] (предел количественного определения дельтаметрина методом ГЖХ в зерне 0,01 мг/кг).

#### Результаты и их обсуждение

Токсикологическая характеристика дельтаметрина.

По данным литературы [4–7], острая токсичность дельтаметрина изучена при различных путях поступления в организм лабораторных животных.

ЛД<sub>50</sub> дельтаметрина при внутривенном введении составляет: для мышей самцов — 33,1 мг/кг, для самок — 34,4 мг/кг, для крыс самцов — 128,8, для самок — 138,7 мг/кг, для собак самцов и самок > 300 мг/кг.

ЛД<sub>50</sub> дельтаметрина при нанесении на кожу крыс > 2940 мг/кг, на кожу кроликов > 2000 мг/кг.

ЛК<sub>50</sub> дельтаметрина для крыс при ингаляционном 4-часовом воздействии — 2,2 мг/л.

Дельтаметрин не оказывает раздражающего действия на кожу, слабо раздражает слизистые оболочки глаз кроликов, не обладает сенсibiliзирующим действием.

При пероральном субхроническом и дермальном подостром воздействии дельтаметрин не проявляет выраженных кумулятивных свойств. При подостром дермальном воздействии NOAEL дельтаметрина для крыс по общетоксическому действию — 1000 мг/кг. В субхронических опытах NOAEL для крыс и собак (при пероральном поступлении в организм в течение 90 дней) — 2,5 мг/кг. При хроническом воздействии дельтаметрина установлены NOAEL для собак — 1 мг/кг, NOAEL для крыс 20 ppm (1 мг/кг), NOEL для мышей 100 ppm (самцы — 12 мг/кг, самки — 15 мг/кг).

Дельтаметрин не обладает мутагенной, канцерогенной и тератогенной активностью. NOEL по эмбриотоксичности для кроликов 10 мг/кг, крыс — 3,3 мг/кг. NOEL по репродуктивной токсичности для крыс 80 ppm (4 мг/кг).

Лимитирующим при оценке опасности дельтаметрина является общетоксическое действие.

Утвержденная в Украине допустимая суточная доза (ДСД) дельтаметрина для человека — 0,003 мг/кг. Утвержденная Codex Alimentarius ДСД дельтаметрина для человека — 0,01 мг/кг

Дельтаметрин быстро распадается на поверхности растений, T<sub>50</sub> составляет от 3 до 10 дней (в зависимости от культуры). При этом вещество не поглощается через листья и корни.

Как свидетельствуют результаты предрегистрационных исследований, проведенных в различных странах, остаточные количества (ОК) дельтаметрина в зерне хлебных злаков значительно выше

при обработке зерна хранящихся запасов, чем при обработке зерновых культур по вегетации.

Исследования содержания дельтаметрина в зерне хлебных злаков были проведены в Украине при государственных испытаниях инсектицидов К-Обиоль 25 ЕС, КЭ и К-Обиоль ULV6, УМО для защиты запасов зерна в соответствии с [8].

Пробы исследуемых объектов были отобраны и доставлены в лабораторию в соответствии с [9].

Исследованием содержания остаточных количеств действующего вещества в запасах зерна хлебных злаков после применения в 2009 г. инсектицида К-Обиоль ULV6, УМО (д.в. дельтаметрин, 6 г/л + синергист пиперонил бутоксид, 54 г/л) при норме расхода препарата 0,084 л/т, однократно, установлено, что в день обработки содержание дельтаметрина в зерне ячменя составило 0,13 мг/кг, на 21 сутки наблюдалось увеличение содержания дельтаметрина до 0,17 мг/кг, через 90 суток после обработки содержание дельтаметрина снизилось до 0,032 мг/кг. Через 120 суток после обработки дельтаметрин обнаружен в количестве менее 0,01 мг/кг.

Как следует из результатов изучения содержания дельтаметрина в запасах зерна ячменя в 2012 г. при обработке препаратом К-Обиоль 25 ЕС, КЭ, в день обработки содержание дельтаметрина в зерне ячменя составило от 0,77 до 0,53 мг/кг. Динамика содержания дельтаметрина характеризовалась нестабильностью. На 20 сутки в 1-ом складе и на 10 сутки во 2-ом наблюдалось увеличение содержания дельтаметрина в зерне ячменя. Через 90 суток после обработки содержание дельтаметрина снизилось и составило от 0,24 до 0,13.

Как свидетельствуют данные по изучению содержания дельтаметрина в запасах зерна пшеницы в 2012 г. при обработке препаратом К-Обиоль 25 ЕС, КЭ, в день обработки содержание дельтаметрина в зерне пшеницы составило от 0,46 до 0,52 мг/кг. Динамика содержания дельтаметрина характеризовалась нестабильностью. На 10 и 30 сутки в 3-ем складе и на 20 сутки в 4-ом наблюдалось увеличение содержания дельтаметрина в зерне пшеницы. Через 90 суток после обработки содержание дельтаметрина снизилось и составило от 0,35 до 0,22 мг/кг.

Аппроксимация полученных результатов моноэкспоненциальной функцией позволила получить ориентировочные величины  $T_{50}$  дельтаметрина в зерне хлебных злаков (хранящиеся запасы) 46–105 суток.

По данным полевых испытаний [10], проведенных в различных странах, после применения препаратов, содержащих дельтаметрин, с нормой расхода 0,5–1,0 г д.в./т остаточные количества дельтаметрина в пшенице и ячмене хранящихся запасов составляли 0,21–1,1 мг/кг и 0,9 мг/кг соответственно.

При исследовании влияния процессов переработки на уровни остатков было показано, что остаточные количества дельтаметрина могут концентрироваться в отрубях (2,3 мг/кг) и снижаются в муке (0,22 мг/кг) и белом хлебе (0,098 мг/кг).

По данным [11] при переработке обработанного дельтаметрином зерна пшеницы остаточные количества в муке составляют 0,02 мг/кг; в хлебе — 0,01 мг/кг. В макаронах и манной крупе при этом дельтаметрин не обнаруживается.

При переработке ячменя в пиво показано, что начальное количество дельтаметрина существенно уменьшается в период технологического процесса. В солоде остаточные его количества составляют 0,18 мг/кг, в сусле и пиве — не обнаруживаются.

Таким образом, остаточные количества дельтаметрина, после применения препаратов на его основе для зерновых (хранящихся) запасов, могут концентрироваться в отрубях, снижаются в муке и хлебе.

Исходя из токсиколого-гигиенических свойств действующего вещества, результатов натуральных исследований содержания ОК дельтаметрина в зерне злаковых культур в Украине и за рубежом, считаем возможным рекомендовать для осуществления санитарного контроля за остаточными количествами действующего вещества величину МДУ дельтаметрина в зерне хлебных злаков (хранящиеся запасы) — 1,0 мг/кг (ПКО методом ГЖХ — 0,01 мг/кг).

При расчете риска была использована величина МДУ дельтаметрина для муки из обработанного зерна — 0,3 мг/кг, утвержденная Комиссией Codex Alimentarius в 2004 г. Установлено, что возможное поступление остаточных количеств дельтаметрина с мучными изделиями может составить 0,114 мг или 63 % от допустимого суточного поступления (ДСП). Суммарно величина возможных остаточных количеств (учитывая мучные изделия, другие пищевые продукты и воду) не превысит ДСП дельтаметрина, однако следует учесть, что величина допустимого суточного поступления практически исчерпана.

### Выводы и рекомендации

Для санитарного контроля за применением инсектицидов на основе дельтаметрина с целью защиты запасов зерна рекомендуется следующая величина МДУ дельтаметрина в зерне хлебных злаков (хранящиеся запасы) — 1,0 мг/кг (ПКО методом ГЖХ — 0,01 мг/кг).

Реализация обработанных запасов зерна злаковых культур для продовольственных целей — при наличии остатков дельтаметрина не выше установленного МДУ.

С учетом величин рекомендованных нормативов, фактора перехода дельтаметрина из зерна в

муку, МДУ дельтаметрина в муке из обработанного зерна хранящихся запасов — 0,3 мг/кг установлено, что вероятное поступление дельтаметрина с мучными изделиями может составить 0,114 мг или 63 % от ДСП. Суммарно величина возможных остаточных количеств (учитывая мучные изделия, другие пищевые продукты и воду) приближается к величине ДСП дельтаметрина.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні: Каталог/під ред. В.У. Ящук, Д.В. Іванова, Р.М. Кривошея та ін. –Київ: Юнівест Медіа, 2012. –832 с.
2. Допустимі дози, концентрації, кількості на рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водойм, ґрунті: ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001. затв. МОЗ України 20.09.01 №137. –Київ, 2001. –244 с.
3. Гринько А.П. Методичні вказівки по визначенню дельтаметрину в зерні хлібних злаків, цукровому буряку, яблуках та яблучному сокові методом газорідної хроматографії (Доповнення до №2473-81) №233-2001 від 05.02.01./ А.П.Гринько, Т.О. Косовська //Методичні вказівки з визначення мікрокількостей пестицидів в продуктах харчування, кормах та навколишньому середовищі. –Збірник №34. –Київ: Міністерство екології та природних ресурсів України, 2003. –С. 130–134.
4. Johnson, M.; Luukinen, B.; Buhl, K.; Stone, D. 2010. Deltamethrin Technical Fact Sheet; National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services. <http://npic.orst.edu/fact-sheets/Deltatech.pdf>.
5. Deltamethrin. Risk Characterization Document. Volume 1. Health Assessment Section. Medical Toxicology Branch, Department Pesticide Regulation. California Environmental Protection Agency. June 13, 2000. <http://www.cdpr.ca.gov/docs/risk/rcd/deltameth.pdf>.
6. Deltamethrin. Environmental Health Criteria 97. WHO , Geneva, 1990.– 133 p.
7. Pesticide residues in food - 2000. № 163. Report 2000. Deltamethrin . FAO Rome 2002. – P.64-67.
8. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов: утв. МЗ СССР 13.03.87 № 4263-87. –Киев: Минздрав СССР. 1988. –210 с.
9. Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов: утв. Минздрава СССР 21.08.1979 №2051-79-Москва: Минздрав СССР, 1980. –40 с.
10. Pesticide residues in food - 2002. № 175/1. Evaluations part 1 – Residues. Volume 1. Deltamethrin . FAO Rome 2002. – P. 167–354.
11. Cognard, C. Deltamethrin residues through the food chain industries. Proceedings of the 10th International Working Conference on Stored Product Protection, Estoril, Portugal, 27 June-2 July, 2010.Julius-Kьhn-Archiv 2010 No. 425. – P. 825–826.

*Надійшла до редакції 13.05.2013 р.*