



УДК 614.7:613.26:615.9:543.393:632.95

ГИГИЕНИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ РЕГЛАМЕНТОВ БЕЗОПАСНОГО ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРБИЦИДОВ НА ОСНОВЕ ТРИФЛУСУЛЬФУРОН-МЕТИЛА НА САХАРНОЙ СВЕКЛЕ

И.В. Лепешкин, *кандидат мед.наук*, В.И. Медведев, *кандидат мед.наук*, А.П. Кравчук, *кандидат мед.наук*, А.П. Гринько, *кандидат хим.наук*, В.Н. Баран, В.Г.Лышавский, Г.В. Зварич

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

Резюме. Гербициды на основе трифлусульфурон-метила используются для борьбы с сорняками на сахарной свекле. Исследования по изучению содержания остаточных количеств трифлусульфурон-метила в сахарной свекле были проведены в Украине в 2007-2014 годах при государственных испытаниях гербицидов, содержащих трифлусульфурон-метил. Определение трифлусульфурон-метила в сахарной свекле проводилось методом газо-жид-костной хроматографии. В корнеплодах (включая урожай) сахарной свеклы остаточные количества трифлусульфурон-метила не обнаруживались. Рекомендовано использовать ранее утвержденную величину МДУ трифлусульфурон-метила в сахарной свекле — 0,05 мг/кг. Установлены классы опасности трифлусульфурон-метила и гербицидов на его основе. Сделан вывод о том, что применение гербицидов, содержащих трифлусульфурон-метил, на сахарной свекле не является опасным с позиций возможности загрязнений урожая корнеплодов. Ключевые слова: гербициды, трифлусульфурон-метил, сахарная свекла.

-◆

В соответствии с «Доповненням до Переліку пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні» [1] в сельском хозяйстве на посевах сахарной свеклы применяются 10 гербицидов, действующим веществом которых является трифлусульфурон-метил (табл. 1).

Для решения вопроса о государственной регистрации в Украине на протяжении 2007-2014 годов в ГП «Научный центр превентивной токсикологии, пищевой и химической безопасности имени академика Л.И. Медведя МЗ Украины» проведены исследования по токсиколого-гигиенической оценке трифлусульфурон-метила различных производителей и гербицидов на его основе, а также по разработке гигиенических регламентов применения этих препаратов в сельском хозяйстве на посевах сахарной свеклы.

Материалы и методы исследований. Токсикологическую и гигиеническую оценку трифлусульфурон-метила и гербицидов на его основе проводили в соответствии с «Методическими указаниями по гигиенической оценке новых пестицидов» [4] с использованием результатов собственных исследований, фирм-производителей и данных литературы [3, 5-8]. Гигиенические исследования по изучению динамики содержания трифлусульфурон-метила в ботве и корнеплодах сахарной свеклы проводились в соответствии с основными принципами, изложенными в «Guidelines on pesticide residue trials to provide data for the registration of pesticides and the establishment of maximum residue» [9] и «Методическими указаниями по гигиенической оценке новых пестицидов» [4].

Отбор и доставка проб для исследований осуществлялись в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» [10].

Анализ проб сахарной свеклы и почвы проводился в соответствии с «Методическими указаниями по газохроматографическому определению трифторсульфурон-метила в воде, почве, сахарной свекле» №62-97 от 08.07.97 [11] с учетом требований зарубежных химико-аналитических методик [12, 13].

Пределы количественного определения (ПКО) трифлусульфурон-метила методом газовой хроматографии (ГХ) в сахарной свекле и почве составляют 0,05 мг/кг [11].





Лепешкин И.В., Медведев В.М., Кравчук А.П., Гринько А.П., Баран В.Н., Льшавасий В.Г., Зварич Г.В.

Таблица 1

Физико-химические свойства трифлусульфурон-метила [2,3]

Показатель	Трифлусульфурон-метил
Химическое название (по ИЮПАК)	метил 2-[4-диметиламино-6-(2,2,2-трифтор- этокси)-1,3,5-триазин-2-илкарбамоил- сульфа- моил]-м-толуат
Синоним	трифторсульфурон-метил
Класс соединений	сульфонилмочевина
Структурная формула	$\begin{array}{c c} CO_2CH_3 & N(CH_3)_2 \\ \hline & N \longrightarrow \\ SO_2NHCONH \longrightarrow \\ N \longrightarrow \\ CH_3 & OCH_2CF_3 \end{array}$
CAS RN	126535-15-7
Эмпирическая формула	C ₁₇ H ₁₉ F ₃ N ₆ O ₆ S
Молекулярная масса, г/моль	492,43
Температура плавления, ⁰ С	160-163
Давление насыщенного пара, мПа (при 25 °C)	6 x 10 ⁻⁷
Растворимость в воде, мг/л (при 25 ⁰ C)	при рН 3 — 1,0 рН 5 — 3,8 рН 7 – 260 рН 9 — 11000
Растворимость в органических растворителях , г/л (при 25 °C)	дихлорметан – 580 хлороформ – 160 ацетон – 120 метанол – 7 толуол — 2 ацетонитрил – 80 этилацетат – 27 н-гексан — менее 0,0016
Коэффициент распределения в системе н-октанол-вода, log P (при 25 ⁰ C)	при рН 5: 2,3 рН 7: 0,96 рН 9: — 0,066
Константа диссоциации, pКа (при 25 ⁰ C)	4,4

Результаты и их обсуждение. По результатам собственных исследований и данным литературы [3, 5-8] трифлусульфурон-метил и гербициды, содержащие его в качестве действующего вещества, в соответствии с «Гігієнічною класифікацією пестицидів за ступенем небезпечності» [14] по параметрам острой пероральной и дермальной токсичности относится к пестицидам 4 класса опасности, острой ингаляционной токсичности — к 3 классу опасности, по раздражающему действию на кожу и на слизистые оболочки глаз — к 3

классу опасности, аллергенному действию — к 4 классу опасности. По лимитирующим критериям токсичности трифлусульфурон-метил и изученные нами препараты относятся к пестицидам 3 класса опасности.

В хроническом опыте установлены уровни NOAEL трифлусульфурон-метила для собак 1,3-18,7 мг/кг, крыс 1,25-4,8 мг/кг, мышей 3,57-24,73 мг/кг [3, 5-8].

Исследования метаболизма, проведенные на крысах, показали, что трифлусульфурон-метил



Проблеми харчування 2/2015

быстро всасывается из кишечника и выводится из организма с мочой и фекалиями в основном в неизмененном виде.

Трифлусульфурон-метил и его идентифицированные метаболиты не обладают мутагенной активностью.

Канцерогенная и мутагенная активность, тератогенность и эмбриотоксичность не являются лимитирующими показателями при оценке опасности трифлусульфурон-метила [3, 5-8].

Основным в характере токсического действия данного вещества является гемолитическая анемия, гепато- и гонадотоксическое действие.

Утвержденная в Украине допустимая суточная доза (ДСД) трифлусульфурон-метила для человека — 0,05 мг/кг массы тела [15].

Согласно принятым в Украине подходам и в соответствии с классификацией ДСанПіН 8.8.1.002-98 [14] трифлусульфурон-метил относится к пестицидам 3-го класса опасности по показателю «стабильность в почве». По стабильности в воде трифлусульфурон-метил можно отнести к пестицидам 1 класса опасности.

В соответствии с ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001 [15] и постановлением Главного государственного санитарного врача Украины от 15.12.2006 г. №39 установлены гигиенические нормативы для трифлусульфурон-метила:

- МДУ в сахарной свекле 0,05 мг/кг (ПКО метода $\Gamma X = 0,05$ мг/кг);
- ОБУВ в воздухе рабочей зоны 1,0 мг/м 3 (ПКО метода ГХ 0,5 мг/м 3);
- ОБУВ в атмосферном воздухе $0,1 \text{ мг/м}^3$ (ПКО метода ГХ $0,03 \text{ мг/м}^3$);
- ПДК в воде водоемов 0,15 мг/дм³, общесан.
 (ПКО метода ГХ 0,01 мг/дм³);
- ОДК в почве 0,1 мг/кг (ПКО метода ГХ 0,05 мг/кг).

Учитывая показатели потенциальной и реальной опасности гербицидов, содержащих в качестве действующего вещества трифлусульфуронметил, а также рекомендованную сферу их применения, с целью оценки безопасности сельскохозяйственной продукции нами проводилось изучение динамики содержания остаточных количеств трифлусульфурон-метила в растениях, ботве и корнеплодах сахарной свеклы.

Гербициды на основе трифлусульфурон-метила применялись на посевах сахарной свеклы 1-3-кратно с нормой расхода по действующему веществу — 20-30 г/га.

Исследования по изучению динамики содержания трифлусульфурон-метила в сахарной свекле при применении гербицидов на его основе проводились в двух агроклиматических зонах Украины. Схема исследований включала отбор проб сахарной свеклы в период со дня обработки гербицидом до сбора урожая. Для каждого гербицида

было предусмотрено от 3 до 5 сроков (периодов) отбора проб после обработки. Наряду с этим на других опытных участках отбирался только урожай сахарной свеклы, обработанной гербицидами на основе трифлусульфурон-метила.

После применения гербицидов в день обработки в ботве сахарной свеклы трифлусульфуронметил обнаруживался в количествах от 0,20 до 0,35 мг/кг. Во все остальные сроки отбора проб (включая урожай) в ботве и корнеплодах сахарной свеклы остаточные количества трифлусульфуронметила не обнаруживались на уровне предела обнаружения — 0,02 мг/кг.

На основании токсиколого-гигиенической оценки свойств действующего вещества и гербицидов на его основе, полученных результатов исследований по определению содержания трифлусульфурон-метила в сахарной свекле, а также руководствуясь общепринятыми в практике гигиенического нормирования подходами, рекомендовано использовать для контроля за применением препаратов ранее установленную величину МДУ трифлусульфурон-метила в сахарной свекле — 0,05 мг/кг (ПКО метода ГХ — 0,05 мг/кг).

Учитывая технологию применения гербицидов на основе трифлусульфурон-метила, срок ожидания до сбора урожая сахарной свеклы устанавливать не требуется.

Принимая во внимание полученные результаты исследований по определению содержания остаточных количеств трифлусульфурон-метила в сахарной свекле и учитывая ранние сроки применения гербицидов на его основе, считаем целесообразным уменьшение кратности отбора проб для исследований от 3-5 до одного (только урожай корнеплодов).

По данным последних международных исследований остатков трифлусульфурон-метила в растесахарной свеклы, представленных Европейской организацией по пищевой безопасности (EFSA), значимых количеств как исходного вещества, так и его метаболитов в корнеплодах сахарной свеклы не обнаруживают [16]. При этом рекомендовано, с учетом установленной более высокой токсичности метаболитов по отношению к трифлусульфурон-метилу, рекомендовать проводить контроль в урожае не по действующему веществу, а по сумме его метаболитов - IN-М7222 (6-(2,2,2-трифторэтокси)-1,3,5-триазин-2,4-диамин) и IN-E7710 (N-метил-6-(2,2,2-трифторэтокси)-1,3,5-триазин-2,4-диамин) в пересчете на IN-M7222. Кроме того, проводится пересмотр норматива ЕС для трифлусульфурон-метила в корнеплодах сахарной свеклы, а именно снижение существующего MRL EU с 0,02 мг/кг до уровня 0,01 мг/кг [16] при использовании метода ВЭЖХ-МС/МС для определения как самого исходного вещества, так и его метаболитов на уровне ПКО 0,01 мг/кг.



Выводы

- 1. По лимитирующим показателям токсичности действующее вещество трифлусульфурон-метил и изученные гербициды, содержащие его в качестве действующего вещества, относятся к пестицидам 3 класса опасности.
- 2. Максимально допустимый уровень содержания остаточных количеств трифлусульфуронметила в сахарной свекле составляет 0,05 мг/кг (ПКО метода ГХ 0,05 мг/кг). Рекомендуется уменьшить кратность отбора проб при исследованиях остаточных количеств трифлусульфуронметила в сахарной свекле.
- 3. Применение гербицидов на основе трифлусульфурон-метила в сельском хозяйстве Украины на посевах сахарной свеклы при соблюдении гигиенических регламентов не является опасным с позиций возможности загрязнения урожая корнеплодов.
- 4. С целью гармонизации национальных гигиенических нормативов с международными необходимо пересмотреть подходы к нормированию трифлусульфурон-метила в сахарной свекле и разработать (или адаптировать) современные аналитические методы определения данного сульфонилмочевинного гербицида и его значимых метаболитов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Доповнення до Переліку пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні: Каталог/Під ред.Ящук В.У., Ващенко В.М., Цибульняка Ю.О., Кривошеї Р.М., Корецького А.П Київ: Юнівест Медіа, 2015.— 383 с.
- 2. The Pesticide Manual: A World Compendium. Fourteenth Edition. BCPC (British Crop Production Council), UK, 2009. P. 1175–1177.
- 3. Conclusion on Pesticide Peer Review. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance triflusulfuron (considered variant triflusulfuron-methyl. EFSA Scientific Report (2008) 195. 115 р. Режим доступа: http://www.efsa.europa.eu
- 4. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов: Постановление МЗ СССР № 4263-87. [Утв.13.03.87] . // Киев: Минздрав СССР. 1988. 210 с.
- 5. Triflusulfuron-methyl. Food and Environment Protection Act 1985. Part III. Pesticides Etc. Режим доступа: www.legislation.gov.uk/.../ukpa_19850048_e...
- 5. Summary of Toxicology Data. Triflusulfuron-methyl. California Environmental Protection Agency. Departament of Pesticide Regulation. Medical Toxicology Branch, 2005. 11 р. Режим доступа: www.fluoridealert.org/wp-content/pesticides/triflusulfuron-m.ca.epa.2005.pdf
- 7. Triflusulfuron-methyl (Pinnacle) Pesticide Tolerance 5/02. Environmental Protection Agency, 40CFR, Part 180. Режим доступа: pmep.cce.cornell.edu
- 8. Triflusulfuron-methyl: H113-28/2015-2E-PDF. Government of Canada Publications. Режим доступа: www.publications.gc.ca/site/.../publications.html
- 9. Guidelines on Pesticide Residue Trials to Provide Data for the Registration of Pesticides and the Establishment of Maximum Residue Limits. Food and Agriculture Organisation of the United Nations. Rome, 1986. 42 р. Режим доступа: http://www.bvsde.paho.org/bvstox/i/fulltext/fao06/fao06.pdf
- Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов: № 2051-79. — [Утв. 21.08.79] / Министерство здравоохранения СССР. — Офиц. изд. — М.: Минздрав СССР, 1980. — 40 с
- 11. Терещенко С.В. Методические указания по газохроматографическому определению трифторсульфурон-метила в воде, почве, сахарной свекле №62-97 от 08.07.97. / С.В.Терещенко, Д.Б.Гиренко // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Сборник №29. Киев: Минэкоресурсов Украины, 2001. С. 116–120.
- 12. Jennifer S. Amoo and Dennis E. Walker Split Analytical Method for the Quantitation of DPX-66037 in Sugar Beets. DuPont Report No.1930-91. 42 p.
- 13. Kristin H. Milby, John M. Brisbin, Oliver R. Hunt (1991): Analytical Method for the Quantitation of DPX-66037 in Soil. DuPont Report No. AMR 1965-51 (MRID 427495-01). 24 p.
- 14. Пестициди. Класифікація за ступенем небезпечності: ДСанПіН 8.8.1.002-98. [Затв. 28.08.98] // Зб. Важливих офіційних матеріалів з санітарних і протиепідемічних питань. Київ, 2000. Т. 9. Ч. 1. С. 249–266.
- 15. Допустимі дози, концентрації, кількості та рівні вмісту пестицидів у сільськогосподарській сировині, харчових продуктах, повітрі робочої зони, атмосферному повітрі, воді водойм, грунті: ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001. [Затв. 20.09.2001]. Київ, 2001. 244 с.
- 16. Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels (MRLs) for triflusulfuron according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. EFSA Journal 2015. 13(7):4190. 31 р. Режим доступа: http://www.efsa.europa.eu/efsajournal.





Проблеми харчування 2/2015

Гігієнічне обґрунтування регламентів безпечного застосування гербіцидів на основі трифлусульфуронметилу на цукрових буряках

І.В. Лепьошкін, В.І. Медведєв, О.П. Кравчук, А.П. Гринько, В.М. Баран, В.Г. Лишавський, Г.В. Зварич ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки МОЗ України", м. Київ, Україна

Резюме. Гербіциди на основі трифлусульфурон-метилу використовуються для боротьби з бур'янами на цукровому буряку. Дослідження з вивчення вмісту залишкових кількостей трифлусульфурон-метилу в цукровому буряку були проведені в Україні в 2007-2014 роках при державних випробуваннях гербіцидів, що містять трифлусульфурон-метил. Визначення трифлусульфурон-метилу в цукровому буряку проводились методом газорідинної хроматографії. В коренеплодах (включаючи урожай) цукрового буряку залишкові кількості трифлусульфурон-метилу не виявлялись. Рекомендовано використання раніш затвердженої величини МДР трифлусульфурон-метилу в цукровому буряку — 0,05 мг/кг.

Встановлені класи небезпечності трифлусульфурон-метилу та гербіцидів на його основі. Зроблено висновок про те, що застосування гербіцидів, що містять трифлусульфурон-метил, на цукровому буряку не є небезпечним з позицій ймовірності забруднення урожаю коренеплодів.

Ключові слова: гербіциди, трифлусульфурон-метил, цукровий буряк.

Hygienic basis regulations safe application of triflusulfuron-methyl containing herbicides for sugar beet

I.Lepeshkin, V.Medvedev, A. Kravchyk, A.Grinko, V.Baran, V.Lishavskiy, G.Zvarich L.I. Medved's Reseach Center of Preventive Toxicology, Food and Chemical Safety, Ministry of Health Ukraine (State Enterprise), Kyiv, Ukraine

Summary. Triflusulfuron-methyl is widely use herbicide for the control of wide range of weeds in agriculture. Triflusulfuron-methyl containing formulations are recommended and used for beet protection. On the basis of toxicological assessment of active substance, the ADI were recommended and approved in Ukraine. Field trials were conducted in Ukraine in 2007-2014 years. During state trials beet's plants were treated by different triflusulfuron-methyl formulation. Residual quantities of triflusulfuron-methyl in beet have been studies by HPLC. Residues quickly decreased.

Triflusulfuron-methyl residues didnot determine in beet at the harvest time.

On the basis of conducted experiment, an MRL (0,05 mg/kg) has been recommended. Use of triflusulfuron-methyl herbicides for beet protection will not result in a consumer exposure exceeding the toxicological reference value. Key words: herbicide, triflusulfuron-methyl, sugar beet

Надійшла до редакції 09.02.2016



