



С.Г. Сергеев, Н.В. Колонтасева, А.П. Гринько, І.П. Павленко, В.Г. Лишавський

Державне підприємство «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя Міністерства охорони здоров'я України», м. Київ, Україна

МАНКОЦЕБ: МЕДИКО-САНИТАРНІ НОРМАТИВИ, КОНТРОЛЬ ХАРЧОВОЇ БЕЗПЕКИ ТА ЗАПОБІГАННЯ ТЕХНІЧНИМ БАР'ЄРАМ У ТОРГІВЛІ

РЕЗЮМЕ. Вступ. Манкоцеб – це синтетичний фунгіцид з групи дитіокарбаматів, який широко використовується. Численні препарати манкоцебу застосовуються для захисту багатьох сільськогосподарських культур та отримання з них значної кількості продукції для споживання в Україні, а також для експорту до інших країн світу. Відповідно до Регламенту (ЄС) № 1107/2009 прийнято рішення щодо «не продовження схвалення діючої речовини манкоцебу». Отже, необхідно знизити параметри допустимого впливу залишків манкоцебу до межі його кількісного визначення (МКВ), яка становить 0,01 мг/кг, а харчові продукти з вищими рівнями цієї речовини стали невідповідними та починаючи з січня 2022 р., не можуть бути розміщені на ринку ЄС.

Мета. Визначити межі контрольованих величин вмісту манкоцебу в сільськогосподарській продукції рослинного походження відповідно до вимог ЄС з урахуванням параметрів допустимого впливу на здоров'я людини та контролю щодо застосування манкоцебу для захисту рослин в Україні.

Матеріали та методи. Препарати з діючою речовиною (д.р.) манкоцебу (від 302 до 800 г д.р./кг) у вигляді змочуваного порошку (ЗП) або водорозчинних гранул (ВГ) застосовували під час державних випробувань в Україні на винограді, картоплі, томатах, цибулі, огірках, буряку цукровому та зернових хлібних культурах при загальних нормах витрати манкоцебу від 2,4 до 14,4 кг д.р./га. Динаміку вмісту залишкових кількостей манкоцебу та його метаболіту – етилентіосечовини (ЕТС) досліджували методами парофазної газової хроматографії та високоефективної рідинної хроматографії, відповідно. Оцінку результатів та медико-санітарне нормування залишків манкоцебу та ЕТС виконували відповідно до національних та міжнародних документів.

Результати. У періоди встановлених строків очікування до збору врожаю сільськогосподарської продукції залишки манкоцебу/ЕТС були менше МКВ 0,05/0,005-0,05 мг/кг, відповідно. МКВ манкоцебу згідно з офіційними методиками, які діють в Україні, відповідали МКВ методик, що використовувались в ЄС до січня 2022 р., але не забезпечують контроль манкоцебу на рівні 0,01 мг/кг відповідно до сучасних вимог щодо розміщення продукції на ринку ЄС, окрім ДСТУ EN 12396-2:2003. Параметри допустимого впливу манкоцебу та його метаболіту ЕТС в Україні передбачали вищий рівень захисту здоров'я людини, ніж регламенти, прийняті в ЄС до січня 2022 р.

Висновки. Дотримання досліджених та дозволених норм витрат і строків останньої обробки до збирання врожаю в Україні забезпечує відсутність залишкових кількостей манкоцебу та ЕТС у сільськогосподарській продукції рослинного походження на рівні МКВ та її відповідність національним параметрам допустимого впливу на здоров'я людини. Згідно з вимогами ЄС щодо вмісту манкоцебу в харчових продуктах не вище запропонованої МКВ 0,01 мг/кг вітчизняна сільськогосподарська продукція рослинного походження може бути розміщена на ринку ЄС. Для запобігання виникненню технічних бар'єрів, пов'язаних зі зниженням МКВ діючих речовин засобів захисту рослин (ЗЗР) в продовольчій сировині та харчових продуктах, методики визначення залишків мають передбачати МКВ контрольованих речовин не більше 0,01 мг/кг.

Ключові слова: манкоцеб, сільськогосподарська продукція, межа кількісного визначення залишків, харчова безпека, технічні бар'єри.

S. Serheiev, N. Kolontaieva, A. Grynko, I. Pavlenko, V. Lyshavskyi

L.I. Medved's Research Center of Preventive Toxicology, Food and Chemical Safety, Ministry of Health, Ukraine" (State Enterprise), Kyiv, Ukraine

MANCOZEB: HEALTH REGULATIONS, FOOD SAFETY CONTROL AND PREVENTION OF TECHNICAL BARRIERS TO TRADE

ABSTRACT. Introduction. Mancozeb is a widely used synthetic fungicide from the group of dithiocarbamates. Numerous mancozeb preparations are used to protect many agricultural crops and obtain a significant number of products from them for

consumption in Ukraine, as well as for export to other countries of the world. In accordance with Regulation (EC) No. 1107/2009, a decision was made concerning the «approval of the active substance mancozeb is not renewed». Therefore, it is necessary to reduce the parameters of the permissible exposure of mancozeb residues to its limit of quantification (LOQ), which is 0.01 mg/kg, and food products with higher levels of this substance have become non-compliant and, starting from January 2022, cannot be placed on the EU market.

Purpose. To determine the limits of controlled values of mancozeb content in agricultural products of plant origin in accordance with EU requirements, considering the parameters of permissible exposure on human health and control over the use of mancozeb for plant protection in Ukraine.

Materials and Methods. Preparations with the active substance (a.s.) mancozeb (from 302 to 800 g a.s./kg) in the form of wettable powder (WP) or water-soluble granules (WG) were used during state trials in Ukraine on grapes, potatoes, and tomatoes, onions, cucumbers, sugar beets and grain bread crops with the general rates of mancozeb consumption from 2.4 to 14.4 kg per year/ha. The content dynamics of residual amounts of mancozeb and its metabolite – ethylenethiourea (ETU) were studied by the methods of vapor phase gas chromatography and high-performance liquid chromatography, respectively. Evaluation of results and medical-sanitary standardization of mancozeb and ETU residues were performed in accordance with national and international documents.

Results. Within the established waiting periods before harvesting of agricultural products the residual amounts of mancozeb/ETU were less than the LOQs of 0.05/0.005-0.05 mg/kg, respectively.

The LOQs of mancozeb according to the official methods in force in Ukraine corresponded to the LOQs of the methods used in the EU until January 2022, but do not ensure control of mancozeb at the level of 0.01 mg/kg in accordance with the current requirements for placing products on the EU market, except for SSTU (State Standards of Ukraine) EN 12396-2:2003. The parameters of acceptable exposure to mancozeb and its metabolite ETU in Ukraine provided for a higher level of human health protection than the regulations adopted in the EU until January 2022.

Conclusions. Adherence to the researched and approved application rates and waiting periods before harvesting in Ukraine ensures the absence of residual mancozeb amounts and ETU in plant origin agricultural products at the level of the LOQ and its compliance with the national parameters of permissible exposure on human health. If the EU requirements for the content of mancozeb in food products do not exceed the proposed LOQ of 0.01 mg/kg, domestic agricultural products of plant origin can be placed on the EU market. To prevent the appearance of technical barriers related to the reduction of LOQs of active substances of plant protection products (PPPs) in food raw materials and food products, residues determination methods should provide for LOQs of controlled substances not exceeding 0.01 mg/kg.

Keywords: mancozeb, agricultural products, limit of quantification of residues, food safety, technical barriers.

Вступ. Манкоцеб є синтетичним фунгіцидом з групи дитіокарбаматів, який широко використовується у сільському господарстві. Він має несистемний, контактний та захисний механізм дії, порушує ліпідний обмін хвороботворних мікроорганізмів рослин, включаючи *Phytophthora cactorum* та *Actinomyces scabies* Güssow, які викликають фітофтороз і паршу.

Станом на 2023 рік до Державного реєстру пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні [1], включено 22 препарати, які містять від 525 г/кг до 800 г/кг манкоцебу та застосовуються для захисту плодів, овочевих, ягідних, зернових, технічних культур в агропромисловому комплексі з нормою витрати від 1,2 до 3,0 кг/га, 2-6 разів.

Використання манкоцебу забезпечує захист багатьох сільськогосподарських культур з метою отримання значної кількості сільськогосподарської продукції для внутрішнього споживання в Україні, а також для експорту до інших країн світу.

Разом з тим, відповідно до Регламенту (ЄС) № 1107/2009 Європейського Парламенту та Ради щодо розміщення засобів захисту рослин на ринку та згідно з Повідомленням G/TBT/N/EU/712 [2] прийнято рішення про «не продовження схвалення діючої речовини манкоцеб».

У такому випадку вживаються заходи для зниження всіх існуючих MRL (maximum residue limit) манкоцебу до межі його кількісного визначення (МКВ), яка

Introduction. Mancozeb is a synthetic fungicide from the group of dithiocarbamates, which is widely used in agriculture. It has a non-systemic, contact, and protective mechanism of action, disrupts the lipid metabolism of plant pathogens, including *Phytophthora cactorum* and *Actinomyces scabies* Güssow, which cause late blight and scab.

As of 2023, the State Register of pesticides and agrochemicals approved for use in Ukraine [1] includes 22 preparations that contain from 525 g/kg to 800 g/kg of mancozeb and are used to protect fruit, vegetable, berry, grain, technical crops in an agro-industrial complex with application rates from 1.2 to 3.0 kg/ha, 2-6 times.

The use of mancozeb ensures the protection of many agricultural crops to obtain a significant number of agricultural products for domestic consumption in Ukraine, as well as for export to other countries of the world.

At the same time, in accordance with Regulation (EC) No. 1107/2009 of the European Parliament and of the Council on placing plant protection products on the market and in accordance with Notice G/TBT/N/EU/712 [2], a decision was made concerning the «approval of the active substance mancozeb is not renewed».

In this case, measures are taken to reduce all existing MRLs (maximum residue limit) of mancozeb to its limit of quantification (LOQ), which by default is 0.01 mg/kg of carbon disulfide (CS₂) [3].

за замовчуванням становить 0,01 мг/кг за сірковуглецем (CS₂) [3].

Після застосування знижених MRLs до МКВ харчові продукти з вищим рівнем вмісту манкоцебу стануть невідповідними, отже більше не можуть бути розміщеними на ринку ЄС, починаючи зі січня 2022 р. [3].

Одна з причин прийняття такого рішення – розпад манкоцебу в організмі відбувається з утворенням ряду метаболітів, з яких основне токсикологічне значення належить етиленіосечовині (ETC). Вплив ETC асоціюється з можливими ендокринними та віддаленими ефектами у ссавців [4].

Мета. Визначити межі контрольованих величин вмісту манкоцебу в сільськогосподарській продукції рослинного походження відповідно до вимог ЄС з урахуванням параметрів допустимого впливу на здоров'я людини та контролю щодо застосування манкоцебу для захисту рослин в Україні.

Матеріали та методи. Польові державні випробування з використанням препаратів манкоцебу, ЗП або ВГ (від 302 до 800 г д.р./кг) проводилися в Україні (2002-2019 рр.) на різних сільськогосподарських культурах. Усі дослідження проходили відповідно до вимог щодо належної сільськогосподарської практики. Застосовували однакові способи обробки – позакореневе внесення з використанням наземного обладнання з об'ємом робочого розчину від 300 л/га (на польових культурах) до 800-1500 л/га (на високих та шпалерних культурах). Відбір проб продукції для дослідження динаміки зниження залишків манкоцебу та вмісту ETC у період від 10 до 50 діб після останнього застосування, а також в урожаї сільськогосподарських культур проводили з дотриманням вимог керівництва ЄС [5].

Дослідження вмісту манкоцебу та ETC виконували згідно з офіційно затвердженими в Україні методичними вказівками [6-11] та [12-16], відповідно.

Характеристики, наведені у методичних вказівках (МВ) для дослідження вмісту манкоцебу та його метаболіту ETC у сільськогосподарській продукції, зокрема, межі кількісного визначення (МКВ, мг/кг) методами парофазної газової (ГХ-ПФ) та високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) наведені в табл.1.

Медико-санітарне нормування залишків манкоцебу та його метаболіту ETC у сільськогосподарській продукції виконували відповідно до методичних вказівок [17] і основних принципів, викладених у матеріалах FAO [18].

Результати дослідження та їх обговорення. У табл. 2 наведено підсумок результатів досліджень залишків манкоцебу та ETC у сільськогосподарській продукції, що виконувались у Науковому центрі при державних випробуваннях, що передували реєстрації засобів захисту рослин (ЗЗР) на основі манкоцебу для захисту винограду, картоплі, томатів, цибулі, огірків, буряку цукрового та зернових хлібних культур.

Following the application of the reduced MRLs to the LOQ, food products with higher levels of mancozeb will become non-compliant and therefore no longer be placed on the EU market starting from January 2022 [3].

One of the reasons for making such a decision is that mancozeb breaks down in the body with the formation of a few metabolites, of which the main toxicological value belongs to ethylenethiourea (ETU). ETU exposure is associated with possible endocrine and delayed effects in mammals [4].

Aim. To determine the limits of controlled values of mancozeb content in agricultural products of plant origin in accordance with EU requirements, considering the parameters of permissible exposure on human health and control over the use of mancozeb for plant protection in Ukraine.

Materials and Methods. State field trials using mancozeb, WP or WG preparations (from 302 to 800 g a.s./kg) were conducted in Ukraine (2002-2019) on various agricultural crops. All research was conducted in accordance with Good Agricultural Practices. The same spray methods were used - foliar application using ground equipment with a working solution volume of 300 l/ha (for field crops) to 800-1500 l/ha (for tall and trellis crops). Sampling of products to study the reduction dynamics of mancozeb residues and ETU content in the period from 10 to 50 days after the last application, as well as in the harvest of agricultural crops, was carried out in compliance with the requirements of the EU guidelines [5].

The study of the mancozeb and ETU content was performed in accordance with the methodical guidelines officially approved in Ukraine [6-11] and [12-16], respectively. The characteristics given in the methodical guidelines (MG) for the study of the content of mancozeb and its metabolite ETU in agricultural products, in particular, the limits of quantification (LOQ, mg/kg) by vapor-phase gas (GC-VP) and high-performance liquid chromatography (HPLC) methods are given in Table 1.

Health regulation of mancozeb residues and its metabolite ETU in agricultural products was carried out in accordance with methodological guidelines [17] and basic principles outlined in FAO materials [18].

Results and Discussion. The table 2 gives a summary of the research results of mancozeb and ETU residues in agricultural products, which were carried out in the Scientific Center during state trials, which preceded the registration of plant protection products (PPPs) based on mancozeb for the protection of grapes, potatoes, tomatoes, onions, cucumbers, sugar beets and cereals bread crops.

As shown by the above results, with the general application rates of mancozeb from 2.4 to 14.4 kg

**Характеристики методик визначення вмісту манкоцебу
та його метаболіту ЕТС у сільськогосподарській продукції**

**Characteristics of methods for determining the content of mancozeb
and its metabolite ETU in agricultural products**

| Найменування сільськогосподарської продукції / Names of agricultural products | МВ / МГ | Найменування контрольованої речовини, метод, МКВ, мг/кг / Name of the controlled substance, method, LOQ, mg/kg | |
|--|---|--|-----------------------|
| | | Манкоцеб, ГХ-ПФ / Mancozeb, GC-VP | ЕТС, ВЕРХ / ETU, HPLC |
| Ягоди винограду / Grape berries | № 137-99 від 02.02.99 / No. 137-99 dated 02.02.99 | 0,05 | — |
| | № 148-99 від 02.02.99 / No. 148-99 dated 02.02.99 | — | 0,02 |
| Виноградний сік / Grape juice | № 137-99 від 02.02.99 / No. 137-99 dated 02.02.99 | 0,05 | — |
| | № 148-99 від 02.02.99 / No. 148-99 dated 02.02.99 | — | 0,05 |
| Картопля, бульби / Potatoes, tubers | № 137-99 від 02.02.99 / No. 137-99 dated 02.02.99 | 0,05 | — |
| | № 148-99 від 02.02.99 / No. 148-99 dated 02.02.99 | — | 0,02 |
| Томати / Tomatoes | № 137-99 від 02.02.99 / No. 137-99 dated 02.02.99 | 0,05 | — |
| | № 148-99 від 02.02.99 / No. 148-99 dated 02.02.99 | — | 0,02 |
| Томатний сік / Tomato juice | № 137-99 від 02.02.99 / No. 137-99 dated 02.02.99 | 0,05 | — |
| | № 148-99 від 02.02.99 / No. 148-99 dated 02.02.99 | — | 0,05 |
| Цибуля / Onions | № 242-01 від 05.02.01 / No. 242-01 dated 05.02.01 | 0,05 | — |
| | № 541-05 від 28.02.05 / No. 541-05 dated 28.02.05 | — | 0,01 |
| Огірок / Cucumbers | № 137-99 від 02.02.99 / No. 137-99 dated 02.02.99 | 0,05 | — |
| | № 148-99 від 02.02.99 / No. 148-99 dated 02.02.99 | — | 0,02 |
| Буряк цукровий / Sugar beet | № 548-05 від 28.02.05 / No. 548-05 dated 28.02.05 | 0,05 | — |
| | № 541-05 від 28.02.05 / No. 541-05 dated 28.02.05 | — | 0,01 |
| Зерно хлібних злаків / Cereal grain | № 652-06 від 12.05.06 / No. 652-06 dated 12.05.06 | 0,05 | — |
| | № 646-06 від 12.05.06 / No. 646-06 dated 12.05.06 | — | 0,05 |
| Продукти харчові нежирові (фрукти, овочі, зернові та інші продукти рослинного походження) / Low-fat food products (fruits, vegetables, cereals and other plant-based products) | ДСТУ EN 12396-2:2003 / SSTU EN 12396-2:2003 | 0,01 | — |

**Результати досліджень залишків манкоцебу та ЕТС
у сільськогосподарській продукції згідно з проведеними польовими випробуваннями ЗЗР**

**Results of research of mancozeb and ETU residues in agricultural products
according to the conducted field trials of PPPs**

| Культура, продукція / Crops, products | Загальна норма застосування манкоцебу, кг д.р./га / The general rate of mancozeb use, kg a.s./per ha | Строк до збору вро- жаю, дні / Waiting periods to harvest, days | Кількість випробу- вань / Number of trials | Залишки манкоцебу/ЕТС, мг/кг / Residues of mancozeb/ETU, mg/kg | |
|--|---|---|--|---|--------------|
| | | | | мін. / min. | макс. / max. |
| Виноград / Grapes | 3,6 – 14,4 | 25–35 | 13 | — | — |
| Ягоди / Berries | | | | <0,05/<0,02 | <0,05/<0,02 |
| Сік / Juice | | | | <0,05/<0,005 | <0,05/<0,005 |
| Картопля, бульби / Potatoes, tubers | 3,2 – 4,8 | 14–20 | 21 | <0,05/<0,02 | <0,05/<0,02 |
| Томати / Tomatoes | 2,4 – 5,1 | 14–20 | 16 | — | — |
| Плоди / Fruits | | | | <0,05/<0,02 | <0,05/<0,02 |
| Сік / Juice | | | | <0,05/<0,005 | <0,05/<0,005 |
| Цибуля / Onions | 3,6 – 5,1 | 14–30 | 6 | <0,05/<0,01 | <0,05/<0,01 |
| Огірок / Cucumbers | 3,2 – 5,8 | 10–30 | 7 | <0,05/<0,02 | <0,05/<0,02 |
| Буряк цукровий / Sugar beet | 3,2 – 4,8 | 30–50 | 2 | <0,05/<0,01 | <0,05/<0,01 |
| Зернові хлібні культури (ячмінь) / Cereal bread crops (barley) | 3,2 | 30 | 2 | <0,05/<0,05 | <0,05/<0,05 |

Як свідчать наведені результати, при загальних нормах застосування манкоцебу від 2,4 до 14,4 кг д.р./га в періоди встановлених строків очікування до збору врожаю винограду, картоплі, томатів, цибулі, огірків, буряку цукрового та зернових хлібних культур залишків кількості манкоцебу та ЕТС у цій продукції були менше МКВ.

В якості параметрів допустимого впливу на здоров'я людини в Україні затверджені ДДД (допустима добова доза) манкоцебу на рівні 0,005 мг/кг та ЕТС – 0,0003 мг/кг [19].

У відповідності з [17] оцінено небезпечність надходження залишків манкоцебу до організму людини, виходячи зі затверджених максимально допустимих рівнів (МДР) [19]. Небезпечність оцінювали відносно допустимого добового надходження (ДДН) манкоцебу, яке дорівнює 0,3 мг (табл. 3).

Наведені результати свідчать, що національні МДР манкоцебу становлять від 0,3 % до 26,6 % від ДДН. Згідно з даними табл. 2 у періоди встановлених строків очікування залишків кількості манкоцебу в сільськогосподарській продукції рослинного

a.s./ha in the established waiting periods before the harvest of grapes, potatoes, tomatoes, onions, cucumbers, sugar beets and grain bread crops residual the amounts of mancozeb and ETU in these products were less than the LOQ.

As parameters of permissible exposure on human health in Ukraine, PDD (permissible daily dose) of mancozeb at the level of 0.005 mg/kg and ETU – 0.0003 mg/kg have been approved [19].

In accordance with [17], the hazard of mancozeb residues intake into the human body was assessed based on the approved maximum permissible levels (MPLs) [19].

The hazard was assessed relative to the permissible daily intake (PDI) of mancozeb, which is equal to 0.3 mg (Table 3).

The given results show that the national MPL of mancozeb range from 0.3% to 26.6% of the PDI. According to the data in the table 2, during the time of the established waiting periods, the residual amounts of mancozeb in agricultural products of plant origin were less

Таблиця 3 / Table 3

МДР манкоцебу, характеристика небезпечності надходження його залишків до організму людини**MPLs of mancozeb, characteristics of the hazard of its residues intake into the human body**

| Найменування продукції / Product names | МДР манкоцебу, мг/кг / MPL of mancozeb, mg/kg | Частка від ДДН, % (виходячи з МДР) / Proportion of the PDI, % (based on MPL) |
|--|---|--|
| Зерно хлібних злаків / Cereal grain | 0,05 | 2,6 |
| Ріпак (насіння) / Rapeseed (seed) | 0,1 | — |
| Ріпак (олія) / Rapeseed oil | 0,2 | 1,3 |
| Томати / Tomatoes | 0,5 | 10 |
| Томатний сік / Tomato juice | 0,05 | 2,5 |
| Картопля / Potatoes | 0,1 | 10 |
| Цибуля / Onions | 0,05 | 0,3 |
| Огірок / Cucumber | 0,1 | 2 |
| Виноград / Grapes | 0,5 | 26,6 |
| Виноград технічний / Technical grapes | 5,0 | — |
| Виноградний сік / Grape juice | 0,05 | 2,5 |
| Груші / Pears | 0,04 | 2 |
| Грушевий сік / Pear juice | 0,01 | 0,5 |
| Усього / Total | | 60,3 |

походження були менші МКВ – 0,05 мг/кг (табл. 1), тобто реальні залишки були менші за розраховані величини, виходячи з МДР (табл. 3).

Крім того, в періоди зазначених строків очікування (табл. 2) залишкові кількості ЕТС були менше МКВ – 0,005-0,05 мг/кг (таблиця 1). Це свідчить про те, що токсикологічно значущий метаболіт манкоцебу ЕТС не накопичується в продукції рослинного походження, а при її споживанні не становитиме потенційної загрози для здоров'я людини.

Порівняємо параметри допустимого впливу на здоров'я людини та межі контролю манкоцебу в продукції рослинного походження в ЄС та Україні.

В ЄС ДДД манкоцебу прийнято на рівні 0,05 мг/кг, ДДД ЕТС – 0,002 мг/кг [4].

ДДД манкоцебу (0,005 мг/кг) та ЕТС (0,0003 мг/кг), які затверджені в Україні на порядок нижчі таких, що прийняті в ЄС.

Офіційно затверджені в Україні МВ забезпечують МКВ манкоцебу від 0,01 мг/кг [10] до 0,05 мг/кг (наприклад, [9]).

МКВ манкоцебу в рослинній продукції, яка була передбачена для моніторингу в ЄС до січня 2022 р., становила від 0,03 до 0,05 мг/кг за сірковуглецем (CS2) [4], тобто на тих же рівнях, що і в Україні.

than the LOQ – 0.05 mg/kg (Table 1), i.e., the real residues were smaller than the calculated values, based on the MPL (Table 3).

In addition, at the time of the specified waiting periods (table 2), the residual amounts of ETU were less than the LOQ – 0.005-0.05 mg/kg (table 1). This indicates that the toxicologically significant metabolite of mancozeb ETU does not accumulate in products of plant origin, and when consumed, it will not pose a potential threat to human health. We compare parameters of permissible exposure on human health and control limits of mancozeb in products of plant origin in the EU and Ukraine. In the EU, the PDD (or ADI – acceptable daily intake) of mancozeb is accepted at the level of 0.05 mg/kg, the PDD (ADI) of ETU is 0.002 mg/kg [4].

PDD of mancozeb (0.005 mg/kg) and ETU (0.0003 mg/kg), which are approved in Ukraine, are an order of magnitude lower than those adopted in the EU.

Officially approved MG in Ukraine provide LOQ of mancozeb from 0.01 mg/kg [10] to 0.05 mg/kg (for example, [9]).

The LOQ of mancozeb in plant products, which was foreseen for monitoring in the EU until January 2022, was from 0.03 to 0.05 mg/kg for carbon disulfide (CS2)

Нині згідно з Повідомленням G/TBT/N/EU/712 [2] та Рекомендацією [3], МКВ манкоцебу в рослинній продукції становить 0,01 мг/кг за CS2.

Таким чином, МКВ манкоцебу згідно з МВ, які діють в Україні, не можуть забезпечити контроль манкоцебу на рівні 0,01 мг/кг відповідно до сучасних вимог щодо розміщення продукції на ринку ЄС, окрім ДСТУ EN 12396-2:2003 [10].

Однак, виходячи з затверджених згідно з [19] національними ДДД, МДР манкоцебу і його метаболіту ЕТС рівні аналітичного контролю їхніх залишків та встановлені строки очікування забезпечують безпеку споживання сільськогосподарської продукції рослинного походження в Україні.

Параметри допустимого впливу манкоцебу та його метаболіту ЕТС в Україні передбачали вищий рівень захисту здоров'я людини, ніж регламенти, прийняті в ЄС до січня 2022 р.

За потреби експорту сільськогосподарської продукції методики аналітичного контролю мають відповідати вимогам щодо МКВ манкоцебу 0,01 мг/кг згідно з [2, 3], а дотримання цієї величини підтвержені дослідженнями залишків відповідно до методик, які забезпечують належний МКВ, наприклад ДСТУ EN 12396-2:2003 [10].

Висновки

1. Дотримання досліджених та дозволених норм витрат і термінів останньої обробки до збирання врожаю в Україні забезпечує відсутність залишкових кількостей манкоцебу та ЕТС в сільськогосподарській продукції рослинного походження на рівні МКВ та її відповідність національним параметрам допустимого впливу на здоров'я людини.

2. Офіційно затверджені в Україні методики підготовки проб та газової хроматографії з МКВ манкоцебу в сільськогосподарській продукції 0,05 мг/кг не забезпечують запропонований в ЄС контроль залишків манкоцебу на рівні МКВ 0,01 мг/кг. Контроль манкоцебу на рівні МКВ 0,01 мг/кг забезпечує ДСТУ EN 12396-2:2003.

3. При відповідності вимогам ЄС щодо вмісту манкоцебу в харчових продуктах не вище запропонованої МКВ вітчизняна сільськогосподарська продукція рослинного походження може бути розміщена на ринку ЄС.

4. Для запобігання виникненню технічних бар'єрів, пов'язаних зі зниженням МКВ діючих речовин ЗЗР у продовольчій сировині та продуктах харчування, методики визначення залишків мають передбачати МКВ контрольованих речовин на рівні 0,01 мг/кг.

Конфлікт інтересів. Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів

[4], i.e. at the same levels as in Ukraine.

Currently, according to Notice G/TBT/N/EU/712 [2] and Recommendation [3], the LOQ for mancozeb in plant products is 0.01 mg/kg for CS2.

Thus, mancozeb LOQ according to the MG operating in Ukraine cannot provide control of mancozeb at the level of 0.01 mg/kg in accordance with modern requirements for placing products on the EU market, except SSTU EN 12396-2:2003 [10].

However, based on the national PDD, MPL of mancozeb and its metabolite ETU approved according to [19], the levels of their residues analytical control and established waiting periods ensure the consumption safety of agricultural products of plant origin in Ukraine.

The parameters of permissible exposure to mancozeb and its metabolite ETU in Ukraine provided for a higher level of human health protection than the regulations adopted in the EU until January 2022.

For the export of agricultural products, the methods of analytical control must meet the requirements for the LOQ of mancozeb 0.01 mg/kg according to [2, 3], and compliance with this value is confirmed by research on residues in accordance with the methods that ensure the proper LOQ, for example SSTU EN 12396-2 :2003 [10].

Conclusions

1. Adherence to the researched and approved application rates and terms of the last treatment before harvesting in Ukraine ensures the absence of residual amounts of mancozeb and ETU in agricultural products of plant origin at the level of the LOQ and its compliance with the national parameters of permissible exposure on human health.

2. Officially approved in Ukraine methods of sample preparation and gas chromatography with an LOQ of mancozeb in agricultural products of 0.05 mg/kg do not ensure the control of mancozeb residues proposed in the EU at an LOQ of 0.01 mg/kg. Control of mancozeb at the LOQ level of 0.01 mg/kg is provided by SSTU EN 12396-2:2003.

3. If the EU requirements regarding the content of mancozeb in food products are not higher than the proposed LOQ, domestic agricultural products of plant origin can be placed on the EU market.

4. To prevent technical barriers related to the reduction of LOQs of active substances of PPPs in food raw materials and food, residues determination methods should provide for LOQs of controlled substances at the level of 0.01 mg/kg.

Conflict of interest. The Authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ / REFERENCES

1. Державний реєстр пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://mepr.gov.ua/upravlinnya-vidhodamy/derzhavnyj-reyestr-pestytsydiv-i-agrohimi-kativ-dozvolenyh-do-vykorystannya-v-ukrayini>.
2. G/TBT/N/EU/712 17 April 2020 (20-3060) Page: 1/3 Committee on Technical Barriers to Trade <https://docs.wto.org/dol2fe/Pages/SS/directdoc.aspx?filename=q:/G/TBTN20/EU712.pdf&Open=True>.
3. ADVISORY Ref. NO. FFV-2020-21-000196 Dated: 01.01.2021 Subject: EU Regulation 2020/2087 - Non-approval of active substance Mancozeb.
4. EFSA (European Food Safety Authority), 2020. Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance mancozeb. EFSA Journal 2020;18(12):5755, 28 pp., doi: 10.2903/j.efsa.2020.5755.
5. Technical Guidance. Guidelines for residue data under Regulation 1107/2009 (or former Directive 91/414/EEC) and Regulation EC 396/2005. Appendix B General Recommendations for the Design, Preparation and Realization of Residue Trials, 7029/VI/95 rev.5 22/7/97, p.72 [Electronic resource]. – URL: https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/maximum-residue-levels/guidelines-maximum-residue-levels_en.
6. Коршун ММ, Филатова ИН. Методические указания по определению манкоцеба в зеленой массе, растительном материале (картофеле, огурцах, томатах, винограде), виноградном и томатном соках, воде и почве парофазным газохроматографическим методом №137-99 от 02.02.99. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в пищевых продуктах, кормах и внешней среде. Сборник №29. Киев: Минэкоресурсов Украины, 2001: 87-92.
7. Коршун ММ, Гиренко ДБ. Методика вимірювання масової концентрації манкоцебу в насінні ріпаку, ріпаковій олії і цибулі парофазним газохроматографічним методом (Доповнення до № 5014-89 і № 137-99) № 242-2001 від 05.02.01. Методичні вказівки з визначення мікроколичеств пестицидів в продуктах харчування, кормах та навколишньому середовищі. Збірник №37. Київ: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, 2004:9-13.
8. Рева НІ, Павленко ІП. Методичні вказівки з визначення манкоцебу в цукровому буряку парофазним газохроматографічним методом №548-2005 від 28.02.2005. Методичні вказівки з визначення мікроколичеств пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі. Збірник №57. Київ: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, 2008:114-128.
1. State Register of Pesticides and Agrochemicals Approved for Use in Ukraine [Electronic resource]. Access mode: <https://mepr.gov.ua/upravlinnya-vidhodamy/derzhavnyj-reyestr-pestytsydiv-i-agrohimi-kativ-dozvolenyh-do-vykorystannya-v-ukrayini>.
2. G/TBT/N/EU/712 17 April 2020 (20-3060) Page: 1/3 Committee on Technical Barriers to Trade <https://docs.wto.org/dol2fe/Pages/SS/directdoc.aspx?filename=q:/G/TBTN20/EU712.pdf&Open=True>.
3. ADVISORY Ref. NO. FFV-2020-21-000196 Dated: 01.01.2021 Subject: EU Regulation 2020/2087 - Non-approval of active substance Mancozeb.
4. EFSA (European Food Safety Authority), 2020. Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance mancozeb. EFSA Journal 2020;18(12):5755, 28 pp., doi: 10.2903/j.efsa.2020.5755.
5. Technical Guidance. Guidelines for residue data under Regulation 1107/2009 (or former Directive 91/414/EEC) and Regulation EC 396/2005. Appendix B General Recommendations for the Design, Preparation and Realization of Residue Trials, 7029/VI/95 rev.5 22/7/97, p.72 [Electronic resource]. – URL: https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/maximum-residue-levels/guidelines-maximum-residue-levels_en.
6. Korshun MM, Filatova IN. Methodical guidelines for determination of mancozeb in green mass, plant material (potatoes, cucumbers, tomatoes, grapes), grape and tomato juices, water and soil by vapour-phase gas chromatographic method №137-99 from 02.02.99. Methodical instructions for determination of microquantities of pesticides in food products, fodder and environment. Compendium No. 29. Kiev: Ministry of Ecological Resources of Ukraine, 2001: 87-92.
7. Korshun MM, Girenko DB. Methods for measuring the mass concentration of mancozeb in rapeseed, rapeseed oil and onions by the vapour-phase gas chromatographic method (Supplement to No. 5014-89 and No. 137-99) No. 242-2001 of 05.02.01. Methodical instructions for determining micro quantities of pesticides in food, feed and the environment. Compendium No. 37. Kyiv: Ministry of Environmental Protection of Ukraine, 2004: 9-13.
8. Reva NI, Pavlenko IP. Methodical guidelines for the determination of mancozeb in sugar beet by the vapour phase gas chromatographic method No. 548-2005 of 28.02.2005. Guidelines for the determination of trace amounts of pesticides in food, feed and the environment. Compendium No. 57. Kyiv: Ministry of Environmental Protection of Ukraine, 2008: 114-128.

9. Рева НІ, Павленко ІП. Методичні вказівки з визначення манкоцебу в зерні хлібних злаків парофазним газохроматографічним методом №652-2006 від 12.05.06. Методичні вказівки з визначення мікробількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі. Збірник №63. Київ: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, 2009:95-109.
10. Продукти харчові нежирові. Визначання залишкових кількостей дитіокарбамату та тіурамдисульфїду. Частина 2. Газохроматографічний метод (EN 12396-2:1998, IDT): ДСТУ EN 12396-2:2003. – [Чинний від 2003-06-10]. – К.: Держспоживстандарт України, 2004:9с. (Національний стандарт України).
11. Коршун ММ, Коршун ОМ, Гренко ТВ. Методичні вказівки з визначення манкоцебу в яблуках парофазним газохроматографічним методом №1147-2012 від 16.05.2012. Методичні вказівки з визначення мікробількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі. Збірник №98. Київ: Міністерство екології та природних ресурсів України, 2019:130-145.
12. Коршун ММ, Філатова ІН, Омельчук СА. Методические указания по определению этилен тиомочевины в воде, почве, зеленой массе и растительном материале (картофеля, огурцов, томатов, винограда), томатном и виноградном соках методом высокоэффективной жидкостной хроматографии №148-99 от 02.02.99. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Сборник №29. Киев: Минэкоресурсов Украины, 2001:134-138.
13. Рева НІ, Павленко ІП, Задорожних ТА. Методичні вказівки з визначення етилентіосечовини у яблучному соковї методом високоефективної рідинної хроматографії №382-2003 від 25.01.03. Методичні вказівки з визначення мікробількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі. Збірник №43. Київ: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, 2007:109-119.
14. Рева НІ, Павленко ІП. Методичні вказівки з визначення етилентіосечовини у цукровому буряку та цибулі методом високоефективної рідинної хроматографії №541-2005 від 28.02.05. Методичні вказівки з визначення мікробількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі. Збірник №57. Київ: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, 2008:69-82.
15. Рева НІ, Павленко ІП. Методичні вказівки з визначення етилентіосечовини в зерні хлібних злаків методом високоефективної рідинної хроматографії №646-2006 від 12.05.06. Методичні вказівки з визначення мікробількостей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі.
9. Reva NI, Pavlenko IP. Guidelines for the determination of mancozeb in grain cereals by vapour phase gas chromatographic method No. 652-2006 of 12.05.06. Guidelines for the determination of micro quantities of pesticides in food, feed and the environment. Collection No. 63. Kyiv: Ministry of Environmental Protection of Ukraine, 2009: 95-109.
10. Non-fat food products. Determination of residual amounts of dithiocarbamate and thiourea. Part 2. Gas chromatographic method (EN 12396-2:1998, IDT): DSTU EN 12396-2:2003: [in force since 2003-06-10] - K.: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2004: 9 p. (National standard of Ukraine).
11. Korshun MM, Korshun OM, Girenko TV. Methodical guidelines for the determination of mancozeb in apples by the vapour-phase gas chromatographic method No. 1147-2012 of 16.05.2012. Guidelines for the determination of trace amounts of pesticides in food, feed and the environment. Compendium No. 98. Kyiv: Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine, 2019: 130-145.
12. Korshun MM, Filatova IN, Omelchuk SA. Methodical guidelines for determination of ethylenethiourea in water, soil, green mass and plant material (potatoes, cucumbers, tomatoes, grapes), tomato and grape juices by high-performance liquid chromatography № 148-99 from 02.02.99. Methodical guidelines for determination of microquantities of pesticides in foodstuffs, fodder and external environment. Compendium No. 29. Kiev: Ministry of Ecological Resources of Ukraine, 2001:134-138.
13. Reva NI, Pavlenko IP, Zadorozhnykh TA. Methodical guidelines for the determination of ethylthiourea in apple juice by high-performance liquid chromatography No. 382-2003 of 25.01.03. Methodical guidelines for the determination of micro quantities of pesticides in food, feed and the environment. Compendium No. 43. Kyiv: Ministry of Environmental Protection of Ukraine, 2007: 109-119.
14. Reva NI, Pavlenko IP. Methodical guidelines for the determination of ethylthiourea in sugar beet and onion by high-performance liquid chromatography No. 541-2005 of 28.02.05. Methodological guidelines for the determination of micro quantities of pesticides in food, feed and the environment. Compendium No. 57. Kyiv: Ministry of Environmental Protection of Ukraine, 2008: 69-82.
15. Reva NI, Pavlenko IP. Methodical guidelines for the determination of ethylthiourea in grain cereals by high-performance liquid chromatography No. 646-2006 of 12.05.06. Methodical guidelines for the determination of micro quantities of pesticides in food, feed and the environment. Compendium No. 63. Kyiv: Ministry of Environmental Protection of Ukraine, 2009: 55-67.

- Збірник №63. Київ: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, 2009:55-67.
16. Киселева НИ, Пархомчук НП. Методические указания по определению манкоцеба (дитана М-45) и продукта его превращения (этилентиомочевины) в яблоках методом тонкослойной хроматографии №114-98 от 01.06.98. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в пищевых продуктах, кормах и внешней среде. Сборник №31. Киев: Минэкоресурсов Украины, 2001:47-50.
17. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов: утв. МЗ СССР 13.03.87 № 4263-87. Киев: Минздрав СССР. 1988.210 с.
18. Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed. Third edition. FAO, Rome. 2016. [text at: <https://www.fao.org/publications/card/es/c/3829b88a-c721-434f-92c1-8e1675e8141/>].
19. Гігієнічні нормативи і регламенти безпечного застосування пестицидів та агрохімікатів. Затв. Наказом МОЗ України №55 від 02.02.2016 р.
16. Kiseleva NI, Parkhomchuk NP. Methodical guidelines for determination of mancozeb (dithane M-45) and its transformation product (ethylenethiourea) in apples by thin-layer chromatography No. 114-98 dated 01.06.98. Methodical instructions for determination of micro quantities of pesticides in foodstuffs, fodder and external environment. Compendium № 31. Kiev: Ministry of Ecological Resources of Ukraine, 2001:47-50.
17. Methodological guidelines for hygienic evaluation of new pesticides: approved by the Ministry of Health of the USSR 13.03.87 № 4263-87.- Kiev: Ministry of Health of the USSR. 1988. 210 p.
18. Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed. Third edition. FAO, Rome. 2016. [text at: <https://www.fao.org/publications/card/es/c/3829b88a-c721-434f-92c1-8e1675e8141/>].
19. Hygienic standards and regulations for the safe use of pesticides and agrochemicals. Approved by Order of the Ministry of Health of Ukraine No. 55 of 02.02.2016.

Інформація про внесок кожного автора / Information on contribution of each author

С.Г. Сергєєв / S. Serheiev ^{A, C, E, F}

Н.В. Колонтаєва / N. Kolontaieva ^{C, D, E}

А.П. Гринько / A. Grynko ^{B, F}

І.П. Павленко / I. Pavlenko ^{B, D}

В.Г. Лишавський / V. Lyshavskiy ^B

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ

Сергєєв Сергій Георгійович – кандидат медичних наук, провідний науковий співробітник відділу «Інститут екогієни і токсикології пестицидів і агрохімікатів» Державного підприємства «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя Міністерства охорони здоров'я України», вул. Героїв Оборони, 6, 03127, м. Київ, Україна. ORCID 0009-0007-0036-011X.

Колонтаєва Наталія В'ячеславівна – науковий співробітник відділу «Інститут екогієни і токсикології пестицидів і агрохімікатів» Державного підприємства «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя Міністерства охорони здоров'я України», вул. Героїв Оборони, 6, 03127, м. Київ, Україна. ORCID 0009-0000-6598-4643.

Гринько Алла Петрівна – кандидат хімічних наук, завідувач відділу аналітичної хімії Державного підприємства «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя Міністерства охорони здоров'я України», вул. Героїв Оборони, 6, 03127, м. Київ, Україна. ORCID 0000-0002-2865-0385.

Павленко Ірина Петрівна – науковий співробітник відділу аналітичної хімії Державного підприємства «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя Міністерства охорони здоров'я України», вул. Героїв Оборони, 6, 03127, м. Київ, Україна. ORCID 0000-0002-7975-1506.

Лишавський Віталій Григорович – старший науковий співробітник відділу аналітичної хімії Державного підприємства «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя Міністерства охорони здоров'я України», вул. Героїв Оборони, 6, 03127, м. Київ, Україна.

Стаття надійшла до редакції 06.03.2024 р.

Дата рецензування 27.06.2024 р.

Дата публікації (оприлюднення) 09.12.2024 р.

Information about authors

Serhiy Serheiev – Candidate of Medical Sciences, leading researcher, L.I. Medved's Research Center of Preventive Toxicology, Food and Chemical Safety, Ministry of Health, Ukraine (State Enterprise), 6 Heroiv Oborony st., 03127, Kyiv, Ukraine.

Nataliia Kolontaieva – researcher, L.I. Medved's Research Center of Preventive Toxicology, Food and Chemical Safety, Ministry of Health, Ukraine (State Enterprise), 6 Heroiv Oborony st., 03127, Kyiv, Ukraine. ORCID 0009-0000-6598-4643.

Alla Grynko – Candidate of chemical sciences, L.I. Medved's Research Center of Preventive Toxicology, Food and Chemical Safety, Ministry of Health, Ukraine (State Enterprise), 6 Heroiv Oborony st., 03127, Kyiv, Ukraine. ORCID: 0000-0002-2865-0385.

Iryna Pavlenko – leading engineer of the laboratory of analytical chemistry L.I. Medved's Research Center of Preventive Toxicology, Food and Chemical Safety, Ministry of Health, Ukraine (State Enterprise), 6 Heroiv Oborony st., 03127, Kyiv, Ukraine. ORCID: 0000-0002-7975-1506.

Vytalii Lyshavskyy – researcher, L.I. Medved's Research Center of Preventive Toxicology, Food and Chemical Safety, Ministry of Health, Ukraine (State Enterprise), 6 Heroiv Oborony st., 03127, Kyiv, Ukraine.

Received March, 06, 2024.

Review date June, 27, 2024

Publication date June, 25, 2024