

ТОКСИКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА И РЕГЛАМЕНТАЦИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРБИЦИДОВ НА ОСНОВЕ РИМСУЛЬФУРОНА ДЛЯ БОРЬБЫ С СОРНЯКАМИ НА КУКУРУЗЕ, КАРТОФЕЛЕ И ТОМАТАХ

И.В. Лепешкин, кандидат мед. наук, В.И. Медведев, кандидат мед. наук, А.П. Гринько, кандидат хим. наук, В.Н. Баран, В.Г. Лишавский, Г.В. Зварич, С.И. Ющук, Н.В. Ворушило

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

Резюме. Римсульфурон — гербицид, применяемый для контроля широкого спектра сорняков в сельском хозяйстве. Гербициды на основе римсульфурона рекомендованы и используются во время выращивания кукурузы, картофеля и томатов.

На основании токсикологической оценки действующего вещества в Украине была рекомендована и утверждена допустимая суточная доза (ДСД) римсульфурона. Полевые испытания по изучению остаточных количеств римсульфурона были проведены в Украине в 2006-2014 годах. За период проведения Государственных испытаний кукуруза, картофель и томаты были обработаны препаративными формами содержащими римсульфурон. Остаточные количества в зерне кукурузы, картофеле и томатах были изучены с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Как показали результаты исследований, количество римсульфурона сразу после обработки в растениях кукурузы, картофеля и томатов составили 0,3-0,56 мг/кг, в ботве картофеля — до 0,56 мг/кг, в растениях томатов не обнаружены. Остаточные количества быстро уменьшались. В период уборки урожая остаточные количества римсульфурона в зерне кукурузы и клубнях картофеля отсутствовали. На базе проведенных исследований были предложены величины МДУ.

Применение гербицидов на основе римсульфурона для борьбы с сорняками не является опасным для потребителей сельскохозяйственной продукции.

Ключевые слова: римсульфурон, оценка, кукуруза, картофель, томаты, остаточные количества.

В соответствии с «Переліком пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні» [1] в сельском хозяйстве на кукурузе, картофеле и томатах применяются 28 гербицидов, действующим веществом которых является римсульфурон.

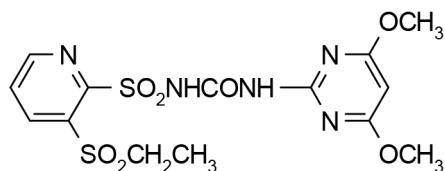
Химическое название римсульфурона:

IUPAC: -1-(4,6-диметоксипиримидин-2-ил)-3-(3-этилсульфонил-2-пиридил-сульфонил)-мочевина;

CA: -N-[[[(4,6-диметокси-2-пиримидинил) амино] карбонил]-3-(этилсульфонил)-2-пиридил-сульфонил.

Класс соединений: сульфонилмочевина.

Структурная формула:



Эмпирическая формула: $C_{14}H_{17}N_5O_7S_2$

Относительная молекулярная масса — 431,4. Агрегатное состояние — твердое кристаллическое вещество). Температура плавления — 176-178°C. Давление паров при 25°C — менее $1,5 \times 10^{-3}$ мПа. Растворимость в воде при 25°C (мг/л): < 10 (без буфера); 730 (pH7). Коэффициент распределения в системе н-октанол/вода при 25°C: $\log P = 0,289$ (pH5); $\log P = 1,47$ (pH7).

Для решения вопроса о государственной регистрации в Украине на протяжении 2006-2014 годов в ГП «Научный центр превентивной токсикологии, пищевой и химической безопасности имени академика Л.И. Медведя» провел исследования по токсиколого-гигиенической оценке римсульфурона различных производителей и 12 гербицидов на его основе, а также по разработке гигиенических регламентов применения препаратов в сельском хозяйстве на кукурузе, картофеле и томатах.

Материалы и методы исследования. Токсикологическую и гигиеническую оценку римсульфурона и гербицидов на его основе проводи-

ли в соответствии с «Методическими указаниями по гигиенической оценке новых пестицидов» [2] с использованием результатов исследований фирм-производителей и данных литературы [3-7].

Гигиенические исследования по изучению динамики содержания римсульфурана в кукурузе, картофеле и томатах 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» [8] и «Методическими указаниями по гигиенической оценке новых пестицидов» [2].

Отбор и доставка проб для исследований осуществлялся в соответствии с "Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов" [9].

Анализ проб кукурузы проводился в соответствии с «Временными методическими указаниями по определению остаточных количеств титуса в зеленой массе и зерне кукурузы высокоэффективной жидкостной хроматографией» № 6193-91 от 29.07.1991 [10].

Пределы количественного определения римсульфурана в зеленых растениях кукурузы — 0,05 мг/кг и зерне кукурузы — 0,05 мг/кг.

Для анализа проб картофеля пользовались «Методическими вказівками з визначення римсульфурану в картоплі методом вискоэффективної рідинної хроматографії» №349-2002 від 19.07.02 [11].

Предел количественного определения римсульфурана в клубнях картофеля — 0,025 мг/кг.

Пробы зеленых растений картофеля готовили в соответствии с „Временными методическими указаниями по газохроматографическому определению титуса в почве, зеленой массе, воде” №6186-91 от 29.07.91 [10].

Количество римсульфурана в экстрактах проб зеленых растений картофеля измеряли методом ВЭЖХ/УФ в соответствии с условиями хроматографирования, представленными в “Методичних вказівках з визначення римсульфурану в картоплі методом вискоэффективної рідинної хроматографії” №349-2002 від 19.07.02 [11].

Предел количественного определения римсульфурана в зелёных растениях — 0,1 мг/кг.

Подготовка проб почвы проводилась в соответствии с «Временными методическими указаниями по газохроматографическому определению титуса в почве, зеленой массе, воде» №6186-91 от 29.07.91 [10].

Анализ проб томатов проводился в соответствии с «Методическими вказівками з визначення римсульфурану в томатах методом вискоэффективної рідинної хроматографії» №850-2008 от 12.03.2008 [12].

Предел количественного определения римсульфурана в томатах — 0,05 мг/кг.

Количество римсульфурана в экстрактах проб почвы измеряли методом ВЭЖХ/УФ в соответствии с условиями хроматографирования, представленными в “Методичних вказівках з визначення римсульфурану в атмосферному повітрі методом вискоэффективної рідинної хроматографії” №348-2002 від 19.07.02 [13].

Предел количественного определения римсульфурана в почве методом ВЭЖХ — 0,015 мг/кг (навеска 50 г).

Результаты и их обсуждение. По результатам собственных исследований и данным литературы, [3-7] римсульфурон в соответствии с Гигиенической классификацией пестицидов по степени опасности [14] по параметрам острой пероральной и дермальной токсичности относится к пестицидам 4 класса опасности, острой ингаляционной токсичности — к пестицидам 3 класса опасности, по раздражающему действию на кожу — к пестицидам 4 класса опасности и на слизистые оболочки глаз — к пестицидам 3 класса опасности, аллергенному действию — к пестицидам 4 класса опасности. По лимитирующим критериям токсичности римсульфурон относится к пестицидам 3 класса опасности.

Римсульфурон незначительно всасывается в желудочно-кишечном тракте и быстро элиминируется с мочой и фекалиями. Римсульфурон и его метаболиты не накапливаются в органах и тканях. Период полувыведения — 12-24 часа.

В хроническом опыте установлены уровни NOAEL римсульфурана для собак самцов и самок — 1,6 мг/кг, для мышей самцов и самок — 350 мг/кг, для крыс самцов и самок — 12 мг/кг [3-7].

Канцерогенная и мутагенная активность у римсульфурана не выявлены [3-7]. Тератогенность и эмбриотоксичность не являются лимитирующими показателями.

Утвержденная в Украине допустимая суточная доза (ДСД) римсульфурана для человека — 0,02 мг/кг.

В почве (в зависимости от содержания органического вещества, суммы поглощенных оснований, рН, влажности, плотности и механического состава почв) период полураспада римсульфурана составляет 5-40 суток. Согласно принятым в Украине подходам и в соответствии с ДСанПіН 8.8.1.002-98 [14] римсульфурон можно отнести к пестицидам 3-го класса опасности по показателю «стабильность в почве». По стабильности в воде римсульфурон можно отнести к пестицидам 2 класса опасности.

В соответствии с ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001 [15] и постановлением Главного государственного санитарного врача Украины №9 от 29.02.08 г. гигиенические нормативы римсульфурана:

МДУ, мг/кг: картофель — 0,05 (предел количе-

ственного определения методом ВЭЖХ — 0,025), томаты — 0,05 (предел количественного определения методом ВЭЖХ — 0,05), томатный сок — не требуется; кукуруза (зерно) — 0,01 (предел количественного определения методом ВЭЖХ — 0,05; кукуруза (масло) — не требуется.

ОБУВ в воздухе рабочей зоны, мг/м³: 1,0 (предел количественного определения методом ГЖХ — 0,02).

ОБУВ в атмосферном воздухе, мг/м³: 0,01 (предел количественного определения методом ВЭЖХ — 0,008).

ПДК в воде водоемов, мг/дм³: 0,002, общесан. (предел количественного определения методом ГЖХ — 0,001).

ОДК в почве, мг/кг: 0,03 (предел количественного определения методом ГЖХ — 0,03).

В соответствии с Гигиенической классификацией пестицидов по степени опасности (ДСанПпН 8.8.1.002-98) изученные нами гербициды на основе римсульфурина по параметрам острой пероральной и дермальной токсичности относятся к пестицидам 4 класса опасности, острой ингаляционной токсичности — к пестицидам 3 класса опасности, по раздражающему действию на кожу — к пестицидам 4 класса опасности и на слизистые оболочки глаз — к пестицидам 3 класса опасности, по аллергенному действию — к пестицидам 4 класса опасности. По лимитирующим показателям токсичности указанные гербициды относятся к пестицидам 3 класса опасности.

Учитывая показатели потенциальной и реальной опасности гербицидов, содержащих в качестве действующего вещества римсульфурон, а также рекомендованную сферу их применения, с целью оценки безопасности сельскохозяйственной продукции, нами проводилось изучение динамики содержания остаточных количеств римсульфурина в кукурузе, картофеле и томатах.

Гербициды применялись на посевах кукурузы, картофеля и томатов однократно с нормой расхода по действующему веществу 50 г/га.

Исследования по изучению динамики содержания римсульфурина в сельскохозяйственных культурах для каждого гербицида проводились в двух агроклиматических зонах Украины на разных стадиях их развития, в том числе и в стадии зрелости. Схема исследований включала отбор проб кукурузы, томатов и картофеля, начиная со дня обработки сельскохозяйственной гербицидом до дня сбора урожая. Для каждого гербицида было предусмотрено от 4 до 6 сроков (периодов) отбора проб сельскохозяйственной культуры после обработки. Наряду с этим отбирался только урожай кукурузы, картофеля и томатов, обработанных гербицидом и выращенных на других опытных участках.

После применения гербицидов в день обработки в зеленых растениях кукурузы римсульфурон

обнаруживался в количествах 0,3-0,56 мг/кг и в ботве картофеля до 0,56 мг/кг. В зеленых растениях и плодах томатов в день обработки римсульфурон не обнаруживался на уровне предела обнаружения — 0,02 мг/кг. В урожае этих трех культур остаточные количества римсульфурина не обнаруживались.

На основании токсиколого-гигиенической оценки свойств гербицидов и действующего вещества, полученных результатов исследований по определению содержания римсульфурина в кукурузе, картофеле и томатах, а также руководствуясь общепринятыми в практике гигиенического нормирования подходами, рекомендованы следующие величины МДУ римсульфурина: картофель — 0,05 (ПКО методом ВЭЖХ — 0,025), томаты — 0,05 (ПКО методом ВЭЖХ — 0,05), томатный сок — не требуется; кукуруза (зерно) — 0,01 мг/кг (ПКО методом ВЭЖХ — 0,05 мг/кг) и кукуруза (масло) — не требуется.

Рекомендация о нецелесообразности нормирования и контроля содержания остаточных количеств римсульфурина в масле кукурузы и томатном соке сделана, исходя из токсиколого-гигиенической характеристики действующего вещества (ДСД — 0,02 мг/кг, 3 класс опасности, T₅₀ в растениях — 6 часов, низкая липофильность для масла кукурузы и не обнаружение в урожае) с учетом ранних сроков применения гербицидов.

Учитывая технологию применения гербицидов на основе римсульфурина, срок ожидания до сбора урожая кукурузы, картофеля и томатов устанавливать не требуется.

Возможное суточное поступление римсульфурина в организм человека с зерном и маслом кукурузы, томатами и соком, картофелем составляет 2 % от его допустимого суточного поступления.

Принимая во внимание результаты проведенных исследований с учетом ранних сроков применения гербицидов, действующим веществом которых является римсульфурон, считаем целесообразным уменьшение количества сроков (периодов) отбора проб кукурузы, картофеля и томатов с 4-6 до одного (урожай сельскохозяйственной культуры).

Выводы

1. По лимитирующему показателю токсичности римсульфурон относится к пестицидам 3 класса опасности.

2. По лимитирующим показателям токсичности изученные гербициды, содержащие в качестве действующего вещества римсульфурон, относятся к пестицидам 3 класса опасности.

3. Максимально допустимый уровень (МДУ) содержания остаточных количеств римсульфурина в зерне кукурузы составляет 0,01 мг/кг (ПКО методом ВЭЖХ — 0,05 мг/кг), в масле — не требуется. МДУ содержания остаточных количеств

римсульфуруна в картофелі — 0,05 (ПКО методом ВЭЖХ — 0,05 мг/кг), в поматах — 0,05 мг/кг (ПКО методом ВЭЖХ — 0,05 мг/кг), томатном соке — не потребується.

4. Приміненнє гербіцидів на основі римсульфуруна в сільському господарстві України на кукуру-

зе, картофелі та поматах при дотриманні гігієнічних регламентів не являється небезпечним з позицій можливості забруднення римсульфуруном урожаю зерна та масла кукурудзи, томатного соку та картофелі.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні: Каталог/ Під ред. В.У. Ящук, А.П. Корецького, В.М. Ващенко, Ю.О. Цибульняка, Р.М. Кривошеї та ін. — Київ: Юніверс Медіа, 2014. — 831 с.
2. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов: утв. МЗ СССР 13.03.87 № 4263-87. — Киев: Минздрав СССР. 1988. — 210 с.
3. Summary of Toxicology Data, Rimsulfuron, California EPA Department of Pesticide Regulation Medical Toxicology Branch, 1993. — 7 p.
4. Rimsulfuron (Matrix) Pesticide Tolerance. — № 4(98). — 13 p.
5. A World Compendium the Pesticide Manual Fifteenth Edition Editor: CDS Tomlin. Rimsulfuron. — BCPS. — 2009. — P. 1019-1020.
6. Rimsulfuron (Matrix) Pesticide Petition Filing. — №2 (98). — EPA.
7. Rimsulfuron Food and Environment Protection Act, 1985. — Part III. — 1996.
8. Guidelines on pesticide residue trials to provide data for the registration of pesticides and the establishment of maximum residue. FAO, UN. ROME. — 1986.
9. Уніфіцированнє правила отбора проб сільськогосподарської продукції, продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища для визначення мікроколичеств пестицидів: утв. МЗ СССР 21.08.1979 №2051-79. — Москва: Минздрав СССР, 1980. — 40 с.
10. „Временные методические указания по газохроматографическому определению титуса в почве, зеленой массе, воде” №6186-91 от 29.07.91.
11. „Методичні вказівки з визначення римсульфуруну в картоплі методом високоефективної рідинної хроматографії” №349-2002 від 19.07.02.
12. „Методичні вказівки з визначення римсульфуруну в поматах методом високоефективної рідинної хроматографії” №850-2008 от 12.03.2008.
13. „Методичні вказівки з визначення римсульфуруну в атмосферному повітрі методом високоефективної рідинної хроматографії” №348-2002 від 19.07.02.
14. Гігієнічна класифікація пестицидів за ступенем небезпечності: ДСанПіН 8.8.1.002-98, затв. МОЗ України 28.09.98. — №2. — Київ, 1998. — 20 с.
15. 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 20.09.0. — №137. — Київ, 2001. — 244 с.

Токсиколого-гігієнічна оцінка і регламентація застосування гербіцидів на основі римсульфуруну для боротьби з бур'янами на кукурудзі, картоплі і поматах

І.В. Лепешкін, В.І. Медведев, А.П. Гринько, В.М. Баран, В.Г. Лышавський, Г.В. Зварич, С.І. Ющук, Н.В. Ворущило

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

Резюме. Римсульфурун — діюча речовина гербіцидів, які застосовуються для контролю широкого спектра бур'янів у сільському господарстві. Гербіциди на основі римсульфуруну рекомендовані під час вирощування кукурудзи, картоплі, поматів.

На базі токсикологічної оцінки діючої речовини в Україні була рекомендована та затверджена допустима добова доза (ДДД) римсульфуруну. Польові дослідження з визначення залишків римсульфуруну були проведені в Україні в 2006-2014 роках. За час проведення державних випробувань кукурудза, картопля та помати були оброблені препаративними формами, що вміщують римсульфурун. Залишкові кількості в зерні кукурудзи, картоплі та поматах були вивчені за допомогою високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). Як показали результати досліджень,

кількість римсульфурону відразу після обробки в рослинах кукурудзи, картоплі і томатів становила 0,3-0,56 мг/кг, в бадиллі картоплі — до 0,56 мг/кг; у рослинах томатів не виявлена. Залишкові кількості швидко зменшувались. У період збирання врожаю залишкові кількості римсульфурону в зерні кукурудзи, картоплі та помідорах були відсутні. На базі проведених досліджень були запропоновані величини МДР. Застосування римсульфуронвміщуючих гербіцидів для боротьби з бур'янами на кукурудзі, картоплі та помідорах не несе небезпеки для користувачів сільськогосподарської продукції.

Ключові слова: римсульфурон, оцінка, кукурудза, картопля, помідори, залишкові кількості.

Toxicology-hygienic assessment and regulation of rimsulfuron containing herbicides for maize, potatoes, tomato protection

I. Lepeshkin, V. Medvedev, V. Baran, V. Lishavskij, A. Grinko, G. Zvarich, S. Yushchuk, N. Vorushilo

L.I. Medved's Research center of toxicology MH Ukraine (State Enterprise), Kyiv

Rimsulfuron is widely use herbicide for the control of wide range of weeds in agriculture. Rimsulfuron containing formulations are recommended and used for maize, potatoes, tomato 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 2006-2014 years. During state trials corn plants were treated by different rimsulfuron formulation. Residual quantities of rimsulfuron in maize, potatoes, tomato have been studies by HPLC. As a result of conducted experiment it was establish that the rimsulfuron residue after treatment were 0,3-0,56 mg/kg. Residues quickly decreased.

Rimsulfuron residues didnot determine in maize, potatoes, tomato at the harvest time.

On the basis of conducted experiment, an MRL has been recommended. Use of rimsulfuron herbicides for maize, potatoes tomato protection will not result in a consumer exposure exceeding the toxicological reference value.

Key words: rimsulfuron, assessment, maize, potatoes, tomato, residues.

Надійшла до редакції 2.02.2015 р.