

УДК 614.7:613.26:615.9:543.393:632.95

# ТОКСИКОЛОГО-ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА И РЕГЛАМЕНТАЦИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРБИЦИДОВ НА ОСНОВЕ ТРИБЕНУРОН-МЕТИЛА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЗЕРНОВЫХ ЗЛАКОВЫХ КУЛЬТУР, КУКУРУЗЫ И ПОДСОЛНЕЧНИКА

**И.В. Лепешкин, кандидат мед. наук**

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

**РЕЗЮМЕ.** Трибенурон-метил – послевсходовый селективный гербицид. В Украине гербицид применяется против двудольных сорных растений в посевах зерновых злаковых культур, кукурузы, подсолнечника. Химическое название трибенурон-метила: метил 2[-4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил(метил)карбамоилсульфамойл]бензоат]-N,N-диметил-3-пиридинкарбоксамид (IUPAC).

Для решения вопроса о государственной регистрации в Украине в течение 2003-2013 годов в Институте экологии и токсикологии им. Л.И.Медведя проведены исследования по токсиколого-гигиенической оценке трибенурон-метила разных производителей и 21 препаративная форма на его основе, а также по разработке гигиенических регламентов применения препаратов в сельском хозяйстве на посевах зерновых злаковых культур, кукурузы и подсолнечника. Как свидетельствуют результаты наших исследований, трибенурон-метил в соответствии с гигиенической классификацией пестицидов по степени опасности по параметрам острой пероральной и дермальной токсичности относится к пестицидам 4 класса опасности, острой ингаляционной токсичности – к пестицидам 3-го класса опасности – к пестицидам 3-го класса опасности, по раздражающему действию на кожу – к пестицидам 3-4-го класса опасности и на слизистые оболочки глаз – к пестицидам 3-го класса опасности, сенсibiliзирующему действию – к пестицидам 3-4-го класса опасности. По лимитирующим показателям токсичности трибенурон-метил относится к пестицидам 3-го класса опасности.

Трибенурон-метил оказывает политропное токсическое действие на организм, поражая в основном почки, печень, сердце и тестикулы. Не накапливается в тканях. Канцерогенная, мутагенная и тератогенная активность у трибенурон-метила не выявлена.

В хроническом опыте установлены недействующие уровни доз (NOEL) трибенурон-метила для крыс-самцов – 0,95 мг/кг и для самок – 1,3 мг/кг, для собак-самцов 8,16 мг/кг и 8,18 мг/кг для самок, для мышей-самцов – 25 мг/кг и для самок – 31 мг/кг.

На основании токсикологической оценки действующего вещества в Украине была рекомендована и утверждена допустимая суточная доза (ДСД) трибенурон-метила. Полевые испытания по изучению остаточных количеств трибенурон-метила были проведены в Украине в 2003-2013 годах. За период проведения Государственных испытаний посева пшеницы, ячменя, кукурузы и подсолнечника были обработаны препаративными формами, содержащими трибенурон-метил. Остаточные количества в зерне хлебных злаков и кукурузы, семенах подсолнечника были изучены с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Как показали результаты исследований, остаточные количества трибенурон-метила сразу после обработки растений составили 0,01-1,3 мг/кг. Остаточные количества быстро уменьшились. В период уборки урожая остаточные количества трибенурон-метила в зерне хлебных злаков и кукурузы, семенах подсолнечника отсутствовали. На базе проведенных исследований были предложены величины МДУ.

Применение гербицидов на основе трибенурон-метила для защиты зерновых злаковых культур, кукурузы и подсолнечника не является опасным для потребителей сельскохозяйственной продукции.

**Ключевые слова:** трибенурон-метил, оценка, зерновые злаковые культуры, кукуруза, подсолнечник, остаточные количества.

Сульфонилмочевины широко применяются в сельском хозяйстве благодаря высокой гербицидной активности и незначительной стойкости в объектах окружающей среды. Они используются для уничтожения сорных растений в посевах зерновых культур, льна, хлопка арахиса, риса, сои, подсолнечника и других культур.

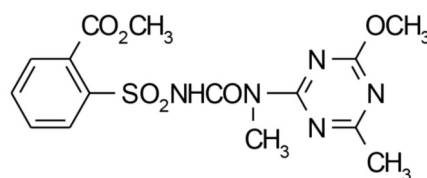
В нашей стране согласно «Переліку пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні» [1] используется более 50 препаратов на основе представителя класса сульфонилмочевин – трибенурон-метила.

Трибенурон-метил – послевсходовый селективный гербицид. В Украине гербицид применяется против двудольных сорных растений в посевах зерновых злаковых культур, кукурузы, подсолнечника. Механизм действия трибенурон-метила на двудольные растения состоит в ингибировании ацетолак-

татсинтазы – ключевого фермента биосинтеза аминокислот с алкильными боковыми цепями. В результате клетки прекращают делиться, и растение погибает [2, 3]. У культурных растений, устойчивых к этому гербициду, происходит его метаболизация или конъюгация, приводящая к потере активности [4].

Химическое название трибенурон-метила: метил 2[-4-метокси-6-метил-1,3,5-триазин-2-ил(метил)карбамоилсульфамойл]бензоат]-N,N-диметил-3-пиридинкарбоксамид (IUPAC).

Структурная формула:



Эмпирическая формула:  $C_{15}H_{17}N_5O_6S$ .

Относительная молекулярная масса — 395,39. Агрегатное состояние - твердое (кристаллический порошок). Температура плавления — 141<sup>0</sup>С. Давление паров при 25<sup>0</sup>С — менее 5,2 × 10<sup>-5</sup> мПа. Растворимость в органических растворителях при 25<sup>0</sup>С (мг/л): ацетоне — 43,8; ацетонитриле — 54,2; четыреххлористом углеороде — 3,12; этилацетате — 17,5; гексане — 0,028; метаноле — 3,39. Растворимость в воде — 280 мг/л (рН 6). Коэффициент распределения в системе н-октанол/вода : logP = 1,17 (рН 5); -0,44 (рН 7); -2,52 (рН 9).

Для решения вопроса о государственной регистрации в Украине на протяжении 2003-2013 годов в Институте экогигиены и токсикологии имени Л.И.Медведя проведены исследования по токсиколого-гигиенической оценке трибенурон-метила различных производителей и гербицидов на его основе, а также по разработке гигиенических регламентов применения препаратов в сельском хозяйстве на посевах зерновых злаковых культур, кукурузы и подсолнечника.

#### Материалы и методы исследования

Токсикологическую и гигиеническую оценку трибенурон-метила и гербицидов на его основе проводили в соответствии с общепринятыми подходами к токсиколого-гигиенической оценке пестицидов FAO OECD с использованием результатов исследований фирм-производителей и данных литературы [5–10].

Гигиенические исследования по изучению динамики содержания трибенурон-метила в зерновых злаковых культурах, кукурузе и подсолнечнике 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» [11] и «Методическими указаниями по гигиенической оценке новых пестицидов» [5].

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" [12].

Аналитические исследования проб зерновых злаковых культур, кукурузы и почвы проводили в соответствии с методическими указаниями по определению остаточных количеств трибенурон-метила № 6079-91 от 29.07.91 г., № 353-2002 от 19.07.02 г., № 773-2007 от 20.02.2007 г. [13-15]. Пределы количественного определения трибенурон-метила определяли методом ВЭЖХ: зеленые растения — 0,05 мг/кг, зерно хлебных злаков — 0,02 мг/кг, зерно кукурузы — 0,05 мг/кг, семена и корзинки подсол-

нечника — 0,02 мг/кг почва — 0,01 мг/кг. Пределы обнаружения: зеленые растения — 0,02 мг/кг, зерно хлебных злаков — 0,006 мг/кг, зерно кукурузы — 0,02 мг/кг, семена подсолнечника — 0,01 мг/кг, почва — 0,003 мг/кг.

#### Результаты и их обсуждение

По результатам собственных исследований и данным литературы [6-10] трибенурон-метил в соответствии с «Гигиенической классификацией пестицидов по степени опасности» [16] по параметрам острой пероральной и дермальной токсичности относится к пестицидам 4-го класса опасности, острой ингаляционной токсичности — к пестицидам 3-го класса опасности, по раздражающему действию на кожу — к пестицидам 3-4-го класса опасности и на слизистые оболочки глаз — к пестицидам 3-го класса опасности, сенсibiliзирующему действию — к пестицидам 3-4-го класса опасности. По лимитирующему показателю токсичности трибенурон-метил относится к пестицидам 3-го класса опасности.

Трибенурон-метил оказывает политропное токсическое действие на организм, поражая в основном почки, печень, сердце и тестикулы.

По разным литературным источникам NOEL трибенурон-метила при подостром пероральном воздействии для крыс — 5000 ppm; в субхроническом эксперименте NOEL для крыс — 5-8 мг/кг, для мышей — 70 мг/кг (самцы) и 80 мг/кг (самки), в других исследованиях — 12,2 мг/кг (самцы) и 16,3 мг/кг (самки); для собак — 15 мг/кг и более 62,5 мг/кг. Лимитирующая NOEL в хроническом опыте для собак — 0,625 мг/кг, крыс — 0,95 мг/кг для самок и 1,2 мг/кг для самцов. В хроническом опыте установлены недействующие уровни доз (NOEL) трибенурон-метила для крыс — 25 ppm (для самцов — 0,95 мг/кг и для самок — 1,3 мг/кг), для собак — 250 ppm (8,16 мг/кг для самцов и 8,18 мг/кг для самок), мышей — 200 ppm (для самцов — 25 мг/кг и для самок — 31 мг/кг) [6-10].

Период полувыведения трибенурон-метила в зависимости от дозы и пола животных составляет 26-96 часов. Основной путь выведения с мочой. Биоконцентрации вещества в тканях животных не отмечено. Для трибенурон-метила характерны два основных пути метаболизма — деметилирование карбамоил-метильной группы и гидролиз карбаматной части молекулы с образованием малотоксичных метаболитов.

Мутагенная и тератогенная активность у трибенурон-метила не выявлены. NOEL по эмбриотоксическому эффекту для крыс и кроликов — 20 мг/кг, по репродуктивной токсичности — 25 ppm. Канцерогенная активность

трибенурон-метила не является лимитирующим показателем при оценке его опасности (3-й класс опасности - ДСанПіН 8.8.1.002-98). Утвержденная в Украине допустимая суточная доза (ДСД) трибенурон-метила для человека — 0,005 мг/кг, в Европе — 0,01 мг/кг.

Вещество в почве подвергается довольно быстрой деградации с образованием конечного продукта  $\text{CO}_2$ . В аэробных условиях основной механизм распада трибенурон-метила — химический гидролиз, в анаэробных условиях действующее вещество активно подвергается микробной деградации. Фотодеградация не играет существенной роли в процессе распада вещества. На скорость разложения трибенурон-метила оказывает влияние рН почвенного раствора — снижение величины этого показателя ускоряет процесс гидролиза. В результате исследований, проведенных в полевых и лабораторных условиях на различных по своему физико-химическому составу почвах (рН — 4,3-7,5), установлено, что величина периода полураспада ( $T_{50}$ ) трибенурон-метила в почве по данным лабораторных исследований составляет 5-20 дней, в полевых — 10 дней [10, 17].

В условиях Украины величина  $T_{50}$  составляет на дерново-сильноподзолистой супесчаной почве (рН 4,5) — 3,5 дня, светло-серой оподзолённой, легкосуглинистой почве (рН 5,2) — 4,95 дня, черноземе типичном малогумусном среднесуглинистом (рН 6,6) — 10,36 дня [19]. Эти данные позволяют ориентировочно отнести вещество к 3-4-му классу опасности по критерию «стойкость в почве» (ДСанПіН 8.8.1.002-98).

Изучение адсорбции вещества показало, что трибенурон-метил относится к мобильным веществам ( $K_{oc}$  — 8,3-91 мг/л). О чем также свидетельствует величина индекса выщелачивания GUS — 2,88 [10]. Адсорбция вещества зависит от рН почвенного раствора и возрастает в кислых почвах (при рН < 7,  $K_{oc}$  — 9,8-15 мл/г;  $K_{oc}$  — 12,5 мл/г). При применении гербицида в условиях щелочных почв (рН > 7) возможна миграция вещества в грунтовые воды, что было продемонстрировано при оценке риска попадания в грунтовые воды с использованием FOCUS [18].

В лизиметрических исследованиях, проведенных в Германии на протяжении 1,5 года не обнаружено превышение трибенурон-метила в инфильтрационных водах более 0,1 мкг/л.

Учитывая незначительные нормы внесения препаратов и скорость распада трибенурон-метила в почве, а также значения величин рН типичных почв Украины (4-7) его миграция по почвенному профилю и в грунтовые воды в условиях Украины не прогнозируется. Трибенурон-метил не оказывает отрицатель-

ного влияния на жизнедеятельность почвенных микроорганизмов.

При изучении процессов гидролиза в стерильных буферных растворах при 25<sup>0</sup>С трибенурон-метил быстро гидролизуеться при рН более 12 и менее 7. Период полураспада трибенурон-метила при рН 5 составляет менее 24 часов; при рН 7 — 3 - 16 дней; при рН 9 — более 30 дней. В водных растворах под воздействием ультрафиолетового излучения скорость гидролиза вещества увеличивается. Установлено, что основным метаболитом трибенурон-метила в кислой среде является сульфонамидная кислота, в щелочной среде — сахарин. В естественных водоемах и их осадочном веществе большую роль, помимо гидролиза, играет также микробиологический путь деградации. В зависимости от рН водного раствора период полураспада трибенурон-метила в природных условиях составляет — 3-6 суток. Эти данные позволяют отнести трибенурон-метил ко 2-му классу опасности по показателю «стабильность в воде» (ДСанПіН 8.8.1.002-98).

Трибенурон-метил поглощается корнями и листьями, легко перемещается в растениях. Гербицид быстро метаболизируется в растениях. Величина  $T_{50}$  в зерновых злаковых культурах составляет 6,9-9,9 дня [20, 21]. В результате N-деметилирования трибенурон-метила образуется метсульфурон-метил, который в последующем (посредством гидроксильирования фенольного кольца) образует конъюгаты с глюкозой. В зарубежных странах остаточные количества трибенурон-метила в период сбора урожая в зерновых злаковых культурах и подсолнечнике не обнаруживаются [17]. Величина МДУ в США в зерне ячменя и пшеницы установлена на уровне 0,05 мг/кг. По критерию «стойкость в вегетирующих сельскохозяйственных культурах и сельскохозяйственном сырье» (ДСанПіН 8.8.1.002-98) трибенурон-метил может быть отнесен к 3-му классу опасности.

В соответствии с ДСанПіН 8.8.1.2.3.4-000-2001 [22] и постановлениями Главного государственного санитарного врача Украины №4 от 1 марта 2011 г., №3 от 31 января 2012 г., №40 от 15 декабря 2010 г. обоснованы следующие гигиенические нормативы трибенурон-метила:

МДУ, мг/кг: зерно хлебных злаков — 0,02 (предел количественного определения методом ВЭЖХ — 0,02); кукуруза (зерно) — 0,05 (предел количественного определения методом ВЭЖХ — 0,05); кукуруза масло — не требуется; подсолнечник (семена) — 0,02 (предел количественного определения методом ВЭЖХ — 0,02); подсолнечник масло — не требуется;

— ОБУВ в воздухе рабочей зоны, мг/м<sup>3</sup>: 1,0

— ОБУВ в атмосферном воздухе, мг/м<sup>3</sup>: 0,003

— ПДК в воде водоемов, мг/дм<sup>3</sup>: 0,06 (общесан.)

— ОДК в почве, мг/кг: 0,01

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

Учитывая показатели потенциальной и реальной опасности гербицидов, содержащих в качестве действующего вещества трибенурон-метил, а также рекомендованную сферу их применения, с целью оценки безопасности сельскохозяйственной продукции нами проводилось изучение динамики содержания остаточных количеств трибенурон-метила в пшенице и ячмене. Гербициды применялись однократно на посевах пшеницы озимой и яровой и ячменя с нормой расхода по действующему веществу от 15 г/га до 20 г/га, кукурузы — 10 г/га, подсолнечника — от 0,625 г/га до 45 г/га. Исследования по изучению динамики содержания трибенурон-метила на пшенице и ячмене для каждого гербицида проводились в двух почвенно-климатических зонах Украины (Полесье и Лесостепь) на кукурузе и подсолнечнике в зоне Лесостепи. Гербициды вносились на разных стадиях развития: зерновые злаковые культуры — кушения, выхода в трубку, образования флагового листа и колошения, кукуруза — 6-8 листьев, подсолнечник — 3-4 пары настоящих листьев, цветение. В 2003-2010 гг. схема исследований включала отбор проб зерновых злаковых культур, кукурузы и подсолнечника, начиная со дня обработки сельхозкультуры гербицидом, до дня сбора урожая. Для каждого гербицида было предусмотрено от 4 до 6 сроков (периодов) отбора сельхозкультуры после обработки. В 2012-2013 гг. отбирался только урожай семян подсолнечника, обработанного гербицидом.

После применения гербицидов в день обработки (0 сутки) в зеленых растениях пшеницы озимой трибенурон-метил обнаруживался в количествах от 0,1 мг/кг до 0,6 мг/кг, в зеленых растениях пшеницы яровой от менее 0,01 мг/кг до 0,8 мг/кг, в зеленой массе ячменя ярового от 0,07 мг/кг до 1,8 мг/кг. В случае обра-

ботки сельскохозяйственных растений в фазу колошения трибенурон-метил обнаруживался также и в зерне: пшеница озимая — менее 0,05 (0,037) мг/кг, пшеница яровая — 0,13 мг/кг, ячмень яровой — 1,3 мг/кг. Для пшеницы озимой и ячменя ярового в одном случае остаточные количества действующего вещества обнаруживались в зеленых растениях на 3-и сутки после обработки в количествах менее 0,05 мг/кг.

С 7-х - 21-х суток после обработки действующее вещество не обнаруживалось в зеленых растениях и колосе зерновых злаковых культур. В зерне урожая пшеницы ярой и озимой, ячменя ярового, обработанных гербицидами, при всех исследованиях трибенурон-метил также не обнаруживался (предел обнаружения методом ВЭЖХ — 0,005 мг/кг).

В зеленых растениях кукурузы содержание трибенурон-метила в день обработки было на уровне 0,07 мг/кг. В последующие сроки исследования в зеленых растениях (12 сутки), початках (35 сутки) и зерне кукурузы (урожай - 62 сутки) действующее вещество не обнаруживалось (предел обнаружения методом ВЭЖХ — 0,02 мг/кг).

В зеленых растениях подсолнечника в день обработки количество вещества составляло 0,3 мг/кг, на 3 сутки после внесения — 0,1 мг/кг. На 10, 28 сутки после обработки в зеленых растениях на 55 сутки в корзинках и 83 сутки (урожай) в семенах подсолнечника трибенурон-метил не обнаруживается (предел обнаружения методом ВЭЖХ — 0,01 мг/кг).

В почве обработанных участков в период сбора урожая кукурузы действующее вещество не обнаруживалось на уровне предела обнаружения методом ВЭЖХ — 0,006 мг/кг.

На основании токсиколого-гигиенической оценки свойств гербицидов и действующего вещества, полученных результатов исследований по определению содержания трибенурон-метила в пшенице, ячмене, кукурузе и подсолнечнике, а также руководствуясь общепринятыми в практике гигиенического нормирования подходами, рекомендованы следующие величины МДУ трибенурон-метила: зерно хлебных злаков — 0,02 мг/кг (предел количественного определения методом ВЭЖХ — 0,02 мг/кг), кукуруза (зерно) — 0,05 (предел количественного определения методом ВЭЖХ — 0,05); кукуруза масло — не требуется; подсолнечник (семена) — 0,02 (предел количественного определения методом ВЭЖХ — 0,02); подсолнечник масло — не требуется.

Рекомендация о нецелесообразности нормирования и контроля содержания остаточных количеств трибенурон-метила в масле кукурузы и подсолнечника составлена, исходя из токсиколого-гигиенической характеристи-

## ПРОБЛЕМНІ СТАТТІ

ки действующего вещества (3 класс опасности по токсичности,  $T_{50}$  в растениях — 6,9–9,9 суток, низкой липофильности, отсутствие остаточных количеств действующего вещества в урожае) и длительного вегетационного периода для озимых культур, кукурузы и подсолнечника.

Учитывая технологию применения гербицидов на основе трибенурон-метила, срок ожидания до сбора урожая зерновых злаковых культур устанавливать не требуется.

Расчеты возможного суточного поступления трибенурон-метила, проведенные в соответствии с «Методическими указаниями по гигиенической оценке новых пестицидов» (Киев, 1988), показали, что при соблюдении гигиенических нормативов трибенурон-метила и регламентов применения гербицида на изучаемых культурах максимально возможное суточное поступление трибенурон-метила в организм человека с пищевыми продуктами может составить не более 5,6 % от допустимой суточной величины.

**Выводы**

1. По лимитирующему показателю токсичности трибенурон-метил относится к пестицидам 3-го класса опасности.

2. По показателям «стабильность в почве», «стабильность в воде», «стойкость в вегетирующих сельскохозяйственных культурах» трибенурон-метил относится соответственно

к пестицидам 3-4-го класса опасности, 2-го класса опасности и 3-го класса опасности.

3. По лимитирующим показателям токсичности изученные гербициды, содержащие в качестве действующего вещества трибенурон-метил, относятся к пестицидам 3 класса опасности.

4. Максимально допустимый уровень содержания остаточных количеств трибенурон-метила в зерне хлебных злаков — 0,02 мг/кг (предел количественного определения методом ВЭЖХ — 0,02 мг/кг), зерне кукурузы — 0,05 (предел количественного определения методом ВЭЖХ — 0,05); кукурузном масле — не требуется; семенах подсолнечника — 0,02 (предел количественного определения методом ВЭЖХ — 0,02); подсолнечном масле — не требуется.

5. Срок ожидания до сбора урожая зерновых злаковых культур, кукурузы и подсолнечника устанавливать не требуется.

6. Применение гербицидов на основе трибенурон-метила в сельском хозяйстве Украины на зерновых злаковых культурах, кукурузе и подсолнечнике при соблюдении гигиенических нормативов и регламентов не является опасным с позиций возможности загрязнения остаточными количествами трибенурон-метила зерна урожая хлебных злаков, кукурузы, семян подсолнечника, кукурузного и подсолнечного масел.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні: Каталог / [упоряд. Яшук В.У., Корецький А.П., Вашенко В.М. та ін.]. — Київ: ТОВ «Юнівест Медіа», 2014. — 832 с.
2. Influence of pH and irradiation wavelength on the photochemical degradation of sulfonylureas / E. Vulliet [et al.] // J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 2004. — V. 163. — P. 69–75.
3. Action mechanisms of acetolactate synthase-inhibiting herbicides / Q. Zhou Vulliet [et al.] // Pesticide Biochem and Physiol. — 2007. — Vol. 89. — P. 89–96.
4. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология, применение / Н.Н. Мельников — М.: Химия, 1987 — 712 с.
5. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов: утв. МЗ СССР 13.03.87. — № 4263–87. — Киев: Минздрав СССР, 1988. — 210 с.
6. FAO Specification and Evaluations for Plant Protection Products (Tribenuron-methyl), 2002.
7. A World compendium the Pesticide Manual Fifteenth Edition Editor: CDS Tomlin. Tribenuron-methyl. — BCPS. — 2009. — P.1156–1158.
8. Metabolic Pathways of Agrochemicals, Part two. The Royal Society of Chemistry. — 1999.
9. Tribenuron-methyl. Decision Document E 95-04. Pest Management Regulatory Agency. Canada. — 1995.
10. The Pesticide Properties Database (PPDB) developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6–SSP–022704) [WWW dokument] URL, 2009: <http://sistem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/index.htm>.
11. Guidelines on pesticide residue trials to provide data for the registration of pesticides and the establishment of maximum residue. FAO, UN. ROME, 1986. — P. 48.
12. 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.
13. Кошарновская Т.А. Временные методические указания по определению остаточных количеств трибенурон-метила в воде, почве, зерне и зеленой массе зерновых культур хроматографическими методами №6076-91 от 29.07.91/ Т.А. Кошарновская, Л.Е. Морару, Д.Б. Гиренко //Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. — Сборник №24. — Киев: Укрросхимкомиссия, 1998. — С. 55–59.
14. Гринько А.П. Методичні вказівки з визначення трибенурон-метилу в атмосферному повітрі методом високоефективної рідинної хроматографії №353-2002 от 19.07.02/ А.П. Гринько, О.М. Кузнецова, Н.П. Оверченко //Методичні вказівки з визначення мікроколичеств пестицидів в продуктах харчування, кормах та навколишньому середовищі.—Збірник №40. — Київ: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, 2004. — С.171–180.
15. Макачук Я.В. Методичні вказівки з визначення трибенурон-метилу в соняшниковій олії та насінні соняшнику

## ПРОБЛЕМНІ СТАТТІ

- методом високоефективної рідинної хроматографії №773-2007 від 20.02.07/ Я.В. Макаруч, В.Ф. Демченко //Методичні вказівки з визначення мікрокілошестей пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі.—Збірник №69. — Київ: Міністерство екології та природного середовища України, 2011.— С. 53–66.
16. Гігієнічна класифікація пестицидів за ступенем небезпечності: ДСанПіН 8.8.1.2.002-98 затв. МОЗ України 28.09.98 №2. — Київ, 1998. — 20 с.
17. REASONED OPINION Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels (MRLs) for tribenuron according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005. — European Food Safety Authority (EFSA). — Parma, Italy. — EFSA — 2013.— 11(11):3457. — 32 p.
18. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance tribenuron/EFSA Scientific Report, 2004. — 52,
19. Татарінова В.І. Динаміка та напрямки деструкції гербіцидів з класу сульфонілсечовин в рослинах та ґрунті: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. сільськогосп. наук: спец.03.00.16 — «Екологія»/В.І. Татарінова — Київ, 2002. — 19 с.
20. Піскунова Л.Е. Екотоксикологічне обґрунтування застосування пестицидів при вирощуванні зернових культур за різними технологіями в умовах лісостепу України: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. сільськогосп. наук: спец. 03.00.16 — «Екологія»/Л.Е. Піскунова — Київ, 2002. — 17 с.
21. Карпенко В.В. Гігієнічна оцінка гербіцидів — похідних сульфонілсечовини та наукове обґрунтування регламентів їх безпечного застосування на зернових культурах: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. мед. наук: спец. 14.02.01 «Гігієна та професійна патологія»/В.В. Карпенко — Київ, 2009. — 22 с.
22. 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.

**ТОКСИКОЛОГО-ГІГІЄНИЧНА ОЦІНКА І РЕГЛАМЕНТАЦІЯ ЗАСТОСУВАННЯ ГЕРБІЦИДІВ НА ОСНОВІ ТРИБЕНУРОН-МЕТИЛУ ДЛЯ ЗАХИСТУ ЗЕРНОВИХ ЗЛАКОВИХ КУЛЬТУР, КУКУРУДЗИ ТА СОНЯШНИКУ**

I.В. Лепешкін

**РЕЗЮМЕ.** Трибенурон-метил — післясходовий селективний гербіцид вибіркової дії. В Україні гербіцид застосовується проти дводольних бур'янів у посівах зернових злакових культур, кукурудзи, соняшнику. Хімічна назва трибенурон-метилу: метил-2-[4-метокси-6-метил-1,3,5-тріазин-2-іл(метил)карбамоїлсульфамойл]бензоат]-N,N-диметил-3-піридинкарбоксамід (IUPAC).

Для вирішення питання щодо державної реєстрації в Україні протягом 2003-2013 років в Інституті екогігієни і токсикології ім. Л.І.Медведя проведені дослідження з токсиколого-гігієнічної оцінки трибенурон-метилу різних виробників та 21 препаративної форми на його основі, а також по розробці гігієнічних регламентів застосування препаратів у сільському господарстві на посівах зернових злакових культур, кукурудзи та соняшнику. Як свідчать результати наших досліджень, трибенурон-метил у відповідності до гігієнічної класифікації пестицидів за ступенем небезпечності за параметрами гострої пероральної та дермальної токсичності відноситься до пестицидів 4-го класу небезпечності, гострої інгаляційної токсичності — до пестицидів 3-го класу небезпечності, за подразнюючою дією на шкіру — до пестицидів 3-4-го класу небезпечності та на слизовій оболонці ока — до пестицидів 3-го класу небезпечності, сенсibiliзуючою дією — до пестицидів 3-4-го класу небезпечності. За лімітуючим показником токсичності нікосульфурон відноситься до пестицидів 3-го класу небезпечності.

Трибенурон-метил володіє політропною токсичною дією на організм, вражаючи в основному нирки, печінку, серце і тестикули. Не накопичується в тканинах. Канцерогенної, мутагенної та тератогенної дії у трибенурон-метилу не виявлено.

У хронічному експерименті встановлені недючі рівні доз (NOEL) трибенурон-метилу для собак-самців 8,16 мг/кг та самоць 8,18 мг/кг, для шурів-самців — 0,95 мг/кг та самоць 1,3 мг/кг, для мишей-самців — 25 мг/кг та самоць 31 мг/кг.

На базі токсикологічної оцінки діючої речовини в Україні була рекомендована та затверджена допустима добова доза (ДДД) трибенурон-метилу. Польові дослідження з визначення залишків трибенурон-метилу були проведені в Україні в 2003-2013 роках. За час проведення державних випробувань посіви пшениці, ячменю, кукурудзи та соняшнику були оброблені препаративними формами на основі трибенурон-метилу. Залишкові кількості в зерні хлібних злаків, кукурудзи та соняшнику були вивчені за допомогою високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). Як показали результати досліджень, залишкові кількості трибенурон-метилу одразу після обробки рослин становили 0,01-1,8 мг/кг. Залишкові кількості швидко зменшувались. У період збирання врожаю залишкові кількості трибенурон-метилу в зерні хлібних злаків і кукурудзи, насінні соняшнику були відсутні. На базі проведених досліджень були запропоновані величини МДР. Застосування гербіцидів на основі трибенурон-метилу для захисту зернових злакових культур, кукурудзи та соняшнику не несе небезпечності для користувачів сільськогосподарської продукції.

Ключові слова: трибенурон-метил, оцінка, зернові злакові культури, кукурудза, соняшник, залишкові кількості

**TOXICOLOGO-HYGIENIC ASSESSMENT AND REGULATION OF TRIBENURON-METHYL CONTAINING HERBICIDES FOR CEREALS, CORN AND SUNFLOWER PROTECTION**

I.Lepeshkin

**SUMMARY.** Tribenuron-methyl is a selective postemergence herbicide for the control of dicotyledonous wide range of weeds in agriculture. Tribenuron is the ISO common name for 2-[4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl(methyl)carbamoylsulfamoyl]benzoic acid (IUPAC). Tribenuron-methyl containing formulations are recommended and used for cereals, corn and sunflower protection.

Scope. For the purposes of state registration in Ukraine during 2003-2013 year in Institute of Ecohygiene and Toxicology by Medved L.I. the toxicology-hygienic assessment of tribenuron-methyl from different sources and 21 tribenuron-methyl formulation had been studied. Also substantiation of hygienic regulation for use of tribenuron-methyl formulation in agriculture had been done.

Methods. We use toxicological, chemistry-analytical, hygienic, statistical methods.

Results. As shown our experiment tribenuron-methyl according to Hygienic Pesticide classification on the basis of indices of oral and dermal toxicities belongs to pesticide of 4 class of hazard, on the basis of acute inhalation toxicity belong to the pesticide of 3 class of hazard, on the basis of dermal irritation and sensitization properties belong to the 3-4 class of hazard, mucous membrane irritation to the 3 class of hazard. According to limiting toxicity indices tribenuron-methyl belongs to the pesticide of 3th class. Tribenuron-methyl has polytropic toxic effect. Tribenuron-methyl did not cumulate in tissues. Cancerogenic, mutagenic and teratogenic activities did not revealed for tribenuron-methyl. In chronic toxicological experiment no observed effect level (NOEL) for tribenuron-methyl had been established: for male dog — 8,16 mg/kg; for female dog — 8,18 mg/kg; for male rat — 0,95 mg/kg; for female rat — 1,3 mg/kg; for male mouse 25 mg/kg, for female mouse 31 mg/kg.

On the basis of toxicological assessment of active substance, the ADI were recommended and approved in Ukraine. The field trials were conducted in Ukraine in 2003-2013 years. During the state trials cereals, corn and sunflower plants were treated by different tribenuron-methyl formulation. Residual quantities of tribenuron-methyl in cereals, corn and sunflower have been studied by HPLC. As a result of conducted experiment it was established that the tribenuron-methyl residues after treatment were 0,03-1,8 mg/kg. Residues quickly decreased. Tribenuron-methyl residues did not determine in grain cereals and corn, seed sunflower at the harvest time. On the basis of conducted experiment, an MRL has been recommended. Use of tribenuron-methyl herbicides for cereals, corn and sunflower protection will not result in a consumer exposure exceeding the toxicological reference value.

Key words: tribenuron-methyl, assessment, corn, residues

Надійшла до редакції 18.01.2016 р.