

## ОЦІНКА РИЗИКУ ПЕРОРАЛЬНОГО НАДХОДЖЕННЯ ЗАЛИШКОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ ІНСЕКТИЦИДІВ ПІСЛЯ ДЕЗІНСЕКЦІЇ ЗАПАСІВ ПРОДОВОЛЬЧОГО ЗЕРНА

С.Г. Сергеев, О.П. Кравчук, Н.В. Колонтаєва, А.П. Гринько, О.А. Макарова,  
В.С. Михайлов, І.П. Павленко, В.Г. Лишавський, В.М. Баран

ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І.Медведя МОЗ України», м. Київ, Україна

**РЕЗЮМЕ.** Вступ. Обробка зерна запасів (ЗЗ) інсектицидами перед початком зберігання є поширеною технологією боротьби з комахами-шкідниками. В Україні для проведення дезінсекції ЗЗ використовують дельтаметрин (синтетичний піретроїд), піриміфос-метил і хлорпірифос-метил (фосфорорганічні сполуки). Використання ЗЗ із залишками інсектицидів може представляти істотний ризик для здоров'я людей.

**Мета дослідження.** Оцінка ризику токсичного впливу при пероральному надходженні залишкових кількостей (ЗК) інсектицидів після дезінсекції запасів продовольчого зерна.

**Матеріали і методи.** Для ідентифікації небезпеки та оцінки експозиції аналізували фізико-хімічні характеристики,  $LD_{50}$  per os, норми витрат діючих речовин (ДР) інсектицидів, співвідношення норми витрати та  $LD_{50}$  per os, результати вимірювання ЗК ДР у ЗЗ (газорідінна хроматографія), період напіврозкладу інсектицидів у зерні ( $T_{50}$ ), співвідношення можливого добового надходження (ДН) ЗК ДР до допустимого добового надходження (ДДН), фактори переробки (ФП), добове споживання продуктів переробки зерна. Обчислювали інтегральний вектор експозиції (поєднання ДДН, ДН,  $T_{50}$ ), який оцінювали за запропонованою шкалою.

**Результати.** Отримано коефіцієнти вибіркової дії інсектицидів, визначено фізико-хімічні характеристики, які сприяють стійкості ДР в обробленому зерні, зв'язок між нормами витрат та ЗК. Установлено ДР з найбільшими значеннями інтегрального вектора експозиції. На основі співвідношення теоретичного ДН та ДДН без та з урахуванням ФП і добового споживання продуктів переробки зерна визначені ДР, ЗК яких формують найвищі та найнижчі рівні експозиції.

**Висновки.** ДР мають достатню вибірковість дії: їх ефективні норми витрат при захисті ЗЗ у 180-640 разів нижче  $LD_{50}$  per os. Низька розчинність у воді, гідролітична стабільність і висока ліпофільність сприяють стійкості ДР та їхньої концентрації у висівках і зародках зерна після обробки ЗЗ. У зв'язку з високою стійкістю ДР на кількість ЗК у зерні в кінці дослідження (до 90 діб) впливають вихідні норми витрат, які зростають в ряду дельтаметрин - хлорпірифос-метил - піриміфос-метил. При консервативному оцінюванні через 80-90 діб після обробки теоретичне ДН дельтаметрину не перевищувало ДДН, тоді як ДН піриміфос-метилу перевищувало ДДН у 5 разів, а хлорпірифос-метилу – в 11 разів. При впливі на рівні залишків найбільший ризик представляють інсектициди з найвищими значеннями інтегрального вектора експозиції – піриміфос-метил і хлорпірифос-метил. За більш реалістичного оцінювання найбільша експозиція піриміфос-метилу пов'язана зі споживанням хліба з борошна грубого помелу (на рівні ДДН), хлорпірифос-метилу – зі споживанням хліба з борошна грубого помелу і висівок (вище ДДН в 2,4 і 2,3 раза, відповідно); найменший рівень експозиції піриміфос-метилу і хлорпірифос-метилу можливий при споживанні білого борошна і білого хліба.

При перевищенні допустимої величини теоретичним рівнем ДН інсектицидів з обробленим зерном запасів у період його використання як продовольчої сировини доцільно проведення досліджень вмісту ЗК інсектицидів у продуктах переробки зерна з метою оцінки експозиції при споживанні цих продуктів на рівні науково обґрунтованих і прийнятих норм.

**Ключові слова:** інсектициди, зерно запасів, оцінка ризику, експозиція, пероральне надходження.

Рівень виробництва зернових культур в Україні посідає одне з провідних місць у світі. Згідно з офіційною статистикою [1, 2] виробництво зернових і зерно-бобових культур в Україні в 2010 році становило 39,3 млн. тонн, у 2015 році зросла до 60 млн. тонн, а в 2016 році – до 65,95 млн. тон. Збільшуються також показники експорту зернових і зерно-бобових культур на зовнішні ринки: в 2014-2015 рр. за кордон було відвантажено 34,8 млн. тон зернових,

2015-2016 рр. – 39,4 млн. тонн, 2016-2017 рр. – 43,8 млн. тонн. Для порівняння, в 2013-2014 рр. експорт зернових становив 32,4 млн. тонн, а в 2012-2013 рр. – усього 22,85 млн. тонн.

Сезонність виробництва і споживання зерна протягом усього року вимагають забезпечення тривалого зберігання великих мас запасів як у системі вирощування (фермерські господарства, акціонерні об'єднання), так і в заготівельній системі

(елеватори, хлібоприймальні підприємства). У процесі зберігання можуть спостерігатися значні втрати через неналежні технології та рівень оснащення зерносховищ. Крім цього, причиною втрат і зниження якості зерна в процесі зберігання є шкідники хлібних запасів – комахи та кліщі.

У світі налічується понад 400 видів шкідників запасів сільськогосподарської продукції, понад 100 з яких виявлено в Україні, в тому числі: кліщів – 34, комах – 60 (жорсткокрилі – 51, лускокрилі – 9) [3].

Шкідники, які заселяють запаси зерна, використовують його як їжу і середовище існування. В результаті знижується маса, посівні та харчові якості зерна, шкідники забруднюють його продуктами життєдіяльності. Запаси стають непридатними для господарського використання. Як наслідок, загальносвітові втрати зерна від комах під час зберігання становлять щорічно близько 50 млн. тонн або 10 % від валового обсягу.

Радикальним нищівним заходом боротьби зі шкідниками зернових запасів є хімічна дезінсекція зерна перед початком зберігання, яка здійснюється шляхом обприскування водними розчинами інсектицидів або їхніми препаратами без попереднього розведення. В європейських країнах протягом останніх 15 років використовують технологію прямої обробки зерна (ПОЗ), за якої інсектицид через спеціальне обладнання рівномірно розподіляється у товщі зерні. На сьогоднішній день європейський досвід проведення ПОЗ препаратами для ультрамалооб'ємного обприскування (УМО) на основі дельтаметрину, піриміфос-метилу та хлорпірифос-метилу дозволяє використовувати цю технологію для тривалого контролю незрілих стадій розвитку комах (личинок), що розвилися після обробки препаратами, які забезпечують нокдаун-ефект переважно у дорослих комах (фумігація фосфіном). У країнах Європи до 41% зерна, що зберігається у складських приміщеннях, незаражують за допомогою фумігації та близько 59% – з використанням ПОЗ [4].

Зерно запасів (ЗЗ), оброблене інсектицидами, може бути значним джерелом

їхніх залишкових кількостей (ЗК), що можуть впливати на людину пероральним шляхом [5].

Найбільш вивченими інсектицидами, що застосовуються при зберіганні зерна, є фосфорорганічні – малатіон, піриміфос-метил і хлорпірифос-метил. Їх розклад через 5-8 місяців зберігання коливається від 50 до 86% залежно від коефіцієнту розподілу н-октанол/вода ( $K_{ов}$ ) ДР, хімічного класу застосованого пестициду, температури зберігання і вологості [5]. Передбачуваний механізм розкладу полягає в тому, що інсектициди, адсорбовані на зерні, десорбуються водою і стають доступними для деградації грибами, які накопичувались при зберіганні, ферментами, іонами металів й іншими активними сполуками. Вивчено також розклад натуральних і синтетичних піретроїдів після їхнього застосування. Встановлено, що розклад при зберіганні зерна вище для залишків натуральних піретринів (повне зникнення спостерігалось після 8 місяців зберігання при температурі навколишнього середовища і нижче для хлорорганічних речовин і синтетичних піретроїдів, які дуже стабільні (нелеткі речовини, з високими значеннями  $K_{ов}$ , гідролітично стабільні) при описаних основних механізмах розкладу в типових умовах зберігання [5].

Тривалість вмісту пестицидів в обробленому зерні значною мірою пов'язана з концентрацією пестицидів у тригліцеридах, які містяться у висівках і зародках зерна. Таким чином, на підставі даних про ліпофільність пестицидів можна прогнозувати долю залишків в обробленій продукції на стадії подрібнення зерна. У підсумку  $K_{ов}$  може адекватно пояснити відмінності в зменшенні вмісту різних пестицидів, які були виявлені в пшениці в результаті розмелювання: зниження в борошні карбофосу і фенітротіону становило близько 95-100%, зниження дельтаметрину – близько 57, 6% [5].

В Україні для проведення дезінсекції ЗЗ використовують інсектициди, що належать до класів піретроїдів і фосфорорганічних сполук [6].

Відповідь на питання про ступінь несприятливих наслідків при пероральному надходженні залишків зазначених інсектицидів після дезінсекції ЗЗ можлива на етапі випробувань, які включають ідентифікацію небезпеки і оцінку експозиції, як необхідні елементи процедури оцінки ризику. В даному випадку ризик токсичного впливу інсектицидів на людину являє собою функцію небезпеки їх діючих речовин (ДР), величини залишків та ймовірної тривалості експозиції. У свою чергу, небезпека визначається параметрами токсичності, від яких залежить величина допустимої добової дози (ДДД) – критерію оцінки небезпеки. Величина залишків у продукції формує можливе добове надходження (ДН) в організм або величину експозиції та залежить від норми витрати і фізико-хімічних властивостей ДР. Можлива тривалість експозиції характеризується періодом збереження інсектициду в продовольстві.

При зростаючих обсягах виробництва і, відповідно, зберігання зерна, пошук оптимального балансу між виробничою ефективністю і ризиком від застосування інсектицидів є актуальною проблемою, вирішення якої сприяє, з одного боку, продовольчій безпеці, з іншого – збереженню здоров'я людей.

**Мета дослідження.** Оцінка ризику токсичного впливу при пероральному надходженні залишкових кількостей інсектицидів після дезінсекції запасів продовольчого зерна.

**Матеріали і методи дослідження.** Для оцінки ризику токсичного впливу ЗК інсектицидів нами використана інформація про ДР інсектицидів для боротьби зі шкідниками ЗЗ, які проходили державні випробування в Україні. До них відносяться дельтаметрин (синтетичний піретроїд), піриміфос-метил і хлорпірифос-метил (фосфорорганічні сполуки). Фізико-хімічні властивості ДР представлені в табл. 1, їхня оцінка проведена відповідно до [7].

Інсектициди застосовували шляхом прямої обробки зерна на стрічковому транспортері. Дельтаметрин, піриміфос-метил і хлорпірифос-метил вносили у зерно пшениці у вигляді аерозолу робочого розчину препаратів. Найменування ДР, об'єкти обробки і норми витрати інсектицидів наведені у табл. 2.

Параметри гострої пероральної токсичності дельтаметрину, піриміфос-метилу і хлорпірифос-метилу, що представлені за даними літератури [9, 10, 11, 22], оцінювали відповідно до діючої в Україні гігієнічної класифікації [12]. Вище зазначені параметри, а також ДДД інсектицидів наведені у табл. 3.

Для характеристики небезпеки гострого перорального впливу інсектицидів на людину використано принцип встановлення коефіцієнта вибірковості дії (КВД), що є відношенням ефективної норми витрати до величини середньої смертельної дози при введенні в шлунок. Результати

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості інсектицидів для боротьби зі шкідниками запасів зерна [7, 8]

Найменування ДР інсектицидів	Фізико-хімічні властивості			
	Розчинність у воді, мг/л (при 20 °С)	Коефіцієнт розподілу у системі н-октанол/вода, log K <sub>ов</sub> (при 20 °С)	Тиск парів, мПа (при 25 °С)	Водний гідроліз Т50, дні (при 20 °С і рН 7)
Дельтаметрин	0,0002	4,6	$1,24 \times 10^{-5}$	понад 365
Піриміфос-метил	11	3,9	$2,00 \times 10^{-3}$	117
Хлорпірифос-метил	2,74	4,0	3,0	21

Об'єкти обробки і норми витрати інсектицидів

Найменування ДР інсектицидів	Об'єкт обробки	Норма витрати за ДР, мг/кг
Дельтаметрин	Зерно насипне	0,252-0,504
Піриміфос-метил	Продовольче, насінневе і фуражне зерно	8,0
Хлорпірифос-метил	Продовольче, насінневе і фуражне зерно	4,5

Таблиця 3

Параметри гострої пероральної токсичності та ДДД інсектицидів [7, 9, 10, 11, 22]

Найменування ДР інсектицидів	Середня смертельна доза при введенні в шлунок щурам, мг/кг	ДДД, мг/кг м.т./добу	
		Україна	ЄС
Дельтаметрин	95 – самці; 87 – самиці	0,003	0,01
Піриміфос-метил	1861 – самці; 2050 – самиці	0,01	0,004
Хлорпірифос-метил	2680 – самці; 3069 – самиці	0,001	0,01

оцінювали за допомогою наступної шкали: КВД <1 – надзвичайно низька вибірковість дії, КВД від 1 до 99 – низька вибірковість дії, КВД  $\geq 100$  – достатня вибірковість дії [13].

Вивчення динаміки вмісту інсектицидів після їхнього застосування для боротьби зі шкідниками ЗЗ проводили відповідно до вимог методичних вказівок [14] і основних принципів, викладених у Керівництві ФАО [15]. Відбір і доставку проб для дослідження проводили у відповідності з уніфікованими правилами [16]. Дослідження вмісту дельтаметрину, піриміфос-метилу і хлорпірифос-метилу у зерні хлібних злаків після застосування препаратів на основі зазначених ДР виконували відповідно до вимог методичних вказівок [17, 18, 19].

Для оцінки експозиції ЗК інсектицидів на людину використані наступні показники: найменші величини ДДД, мг/кг м.т. (табл. 3) – в якості характеристики небезпеки; розраховане у відповідності з методичними вказівками [14] теоретично можливе добове надходження (ДН, мг/кг м.т.) залишків ДР з зерном (380 г в перерахунку

на борошно) до організму людини масою 60 кг – в якості можливої величини експозиції; напівперіоди розкладу інсектицидів у зерні ( $T_{50}$ , діб), розраховані на підставі результатів дослідження динаміки вмісту ДР у зерні з використанням однокомпонентної моделі кінетики першого порядку [20] – в якості можливої тривалості експозиції. Для порівняльної оцінки експозиції у межах аналізованих величин вибрані показники оцінювали в балах і застосовували принцип встановлення інтегрального вектора [21, 22].

Величину експозиції оцінювали також за відношенням величини теоретично можливого ДН (мг/люд. масою 60 кг) залишків ДР інсектицидів при стандартизованій кількості споживання зерна (380 г у перерахунку на борошно) людиною до відповідного допустимого добового надходження (ДДН), мг/люд. масою 60 кг (ДДН є добутком від множення ДДД, мг/кг на 60 кг маси тіла згідно [14]). Використані величини ДН при рівні ЗК у зерні в період проведення і завершення спостережень.

При розрахунку передбачуваних залиш-

ків ДР інсектицидів у продуктах переробки зерна пшениці використані фактори механічної та термічної переробки (ФП), що представлені в [23, 24]. Для більш реалістичної оцінки величини експозиції (відношення теоретично можливого ДН залишків інсектицидів у період завершення спостережень до відповідних величин ДДН) використовували рекомендовані орієнтовні величини [25, 26, 27] добового споживання наступних продуктів переробки зерна: висівки, борошно грубого помелу, біле борошно – по 30 г, хліб білий та з борошна грубого помелу – по 170 г.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Як впливає з даних, наведених у табл. 1, інсектициди мають, по-перше, низьку розчинність у воді, що вказує на їхню слабку здатність переходити з поверхні обробленого зерна в розчин; по-друге, гідролітична стабільність дельтаметрину і піриміфос-метилу свідчить про можливість тривалого збереження залишків при переході у розчин, хлорпірифос-метил порівняно менш стійкий. По-третє, у зв'язку з високою липофільністю ДР можуть концентруватися переважно у висівках і зародках зерна. По-четверте, піриміфос-метил і хлорпірифос-метил здатні випаровуватися з оброблених поверхонь, дельтаметрин має порівняно менший потенціал до випаровування.

Параметри гострої пероральної токсичності інсектицидів, що представлені у табл. 3, свідчать про те, що дельтаметрин і піриміфос-метил відносяться до помірно небезпечних (3-й клас небезпеки), а хлорпірифос-метил – до мало небезпечних пестицидів (4-й клас небезпеки) у відповідності з Гігієнічною класифікацією

пестицидів [12].

З використанням даних табл. 2 і 3 проведено розрахунок КВД (див. табл. 4), що характеризує небезпеку гострого впливу при пероральному надходженні інсектицидів до організму людини на рівні залишків у ЗЗ, що дорівнюють ефективним нормам витрат.

Результати, представлені у табл. 4, свідчать про те, що дельтаметрин, піриміфос-метил і хлорпірифос-метил мають достатню вибірковість дії, тобто ефективні норми витрат цих інсектицидів у 180-639 разів нижчі їх середніх смертельних доз при введенні у шлунок.

Для порівняльної оцінки рівня експозиції ЗК інсектицидів на людину використані наступні показники:

- найменші ДДД, що представлені у табл. 3;
- ДН інсектицидів в організм людини у період завершення спостережень, мг/кг м.т.: дельтаметрин – 0,0018, піриміфос-метил – 0,021, хлорпірифос-метил – 0,0114;
- $T_{50}$  інсектицидів в обробленому зерні, діб.: дельтаметрин – 61,3 (коефіцієнт детермінації  $R^2 = 0,98$ ), піриміфос-метил – 55 ( $R^2 = 0,89$ ), хлорпірифос-метил – 133,3 ( $R^2 = 0,95$ ).

Величини ДДД, ДН і  $T_{50}$  були розділені на чотири рівні небезпеки. Кожному рівню небезпеки присвоєні наступні значення в балах: низький – 30, середній – 50, високий – 80, дуже високий – 100.

Шкала оцінки величин показників небезпеки інсектицидів, їхнього ймовірного впливу і тривалості вмісту в обробленому зерні представлена в табл. 5.

Таблиця 4

**Коефіцієнт вибіркової дії (КВД) інсектицидів на рівні залишків у ЗЗ, що дорівнюють ефективним нормам витрат**

Найменування ДР інсектицидів	КВД
Дельтаметрин	360 – 180
Піриміфос-метил	244,4
Хлорпірифос-метил	638,8

Інтегральний вектор експозиції R розраховували за формулою:

$$R = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad (1)$$

де  $x$  — ДДД,  $y$  — ДН,  $z$  —  $T_{50}$ , виражені в балах.

Шкала оцінки величини інтегрального вектора експозиції ЗК інсектицидів в зерні на людину подана в табл. 6.

З використанням наведених вище вихідних параметрів і шкали оцінки (табл. 5) величини показників виражали в балах, потім розраховували інтегральні вектори експозиції ЗК інсектицидів у зерні на людину. Величини інтегральних векторів оцінювали за запропонованою шкалою (табл. 6). Результати представлені в табл. 7.

Наведені результати свідчать, що найбільшим рівнем експозиції володіють ті інсектициди, які мають найвищі значення інтегрального вектора, поєднуючи високі

рівні небезпеки, а також високі значення залишків (які формують ДН). Вони тривало зберігаються в обробленому зерні (50 балів і вище) за відповідною шкалою оцінки (табл. 5).

У розглянутому ряді піриміфос-метил характеризується високим, а хлорпірифос-метил — дуже високим рівнем експозиції. При цьому, піриміфос-метил має найвищий бал показника ДН у зв'язку з високими ЗК, а хлорпірифос-метил має найвищі бали за всіма трьома складовими — небезпека, ДН і тривалість вмісту в зерні (табл. 6).

На рис. 1-3 наведено динаміку залишків ДР інсектицидів і відношення теоретично можливого ДН їхніх залишків із зерном без його механічної та термічної обробки до відповідного допустимого добового надходження (ДДН) до організму людини.

Наведені величини інтегрального вектора R і динаміка небезпеки (рис. 1-3) отримані за досить консервативного підхо-

Таблиця 5

Шкала оцінки величин показників небезпеки інсектицидів, їх ймовірного впливу і тривалості вмісту в обробленому зерні

Найменування показника	Рівень небезпеки (бали)			
	низький (30)	середній (50)	високий (80)	дуже високий (100)
ДДД, мг/кг м.т.	> 0,004	0,004 – 0,0024	0,0025 – 0,0015	< 0,0015
ДН, мг/кг м.т.	< 0,002	0,002 – 0,0033	0,0034 – 0,0053	> 0,0053
$T_{50}$ , діб	< 30	30 - 65	66 – 130	> 130

Таблиця 6

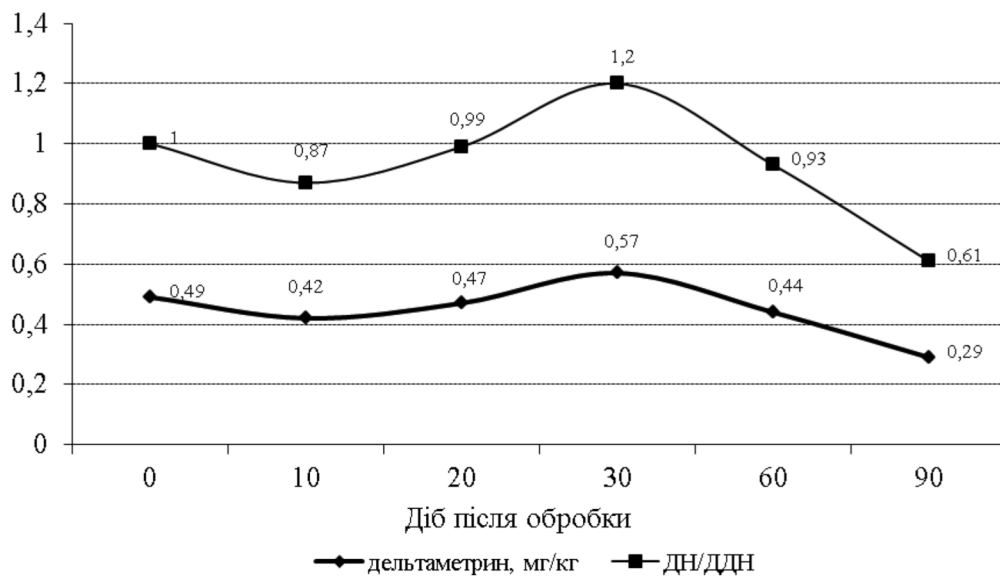
Шкала оцінки величини інтегрального вектора експозиції ЗК інсектицидів у зерні на людину

Найменування показника	Рівень небезпеки			
	низький	середній	високий	дуже високий
Інтегральний вектор експозиції R	< 52,0	52,1 – 86,6	86,7 – 138,6	> 138,6

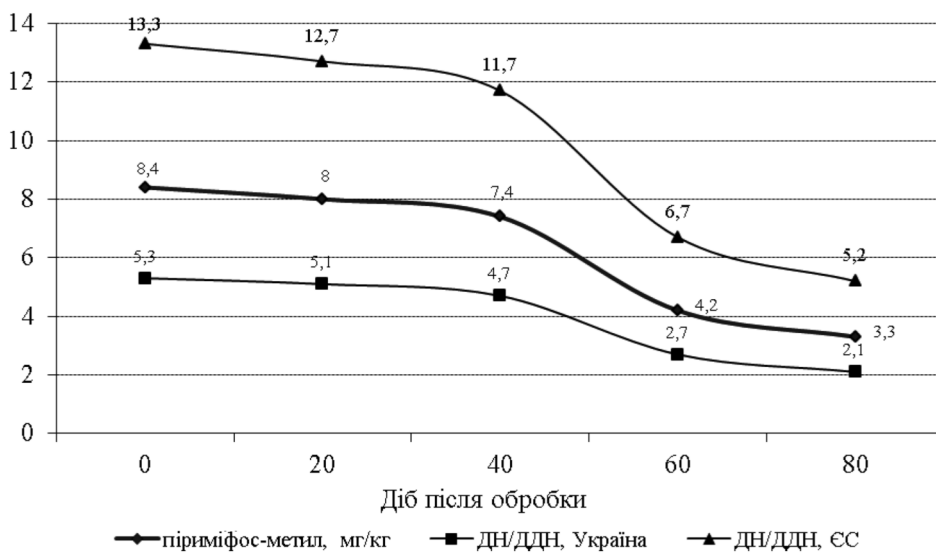
Таблиця 7

Величини вихідних показників, інтегральних векторів і оцінка рівнів експозиції ЗК інсектицидів у зерні на людину

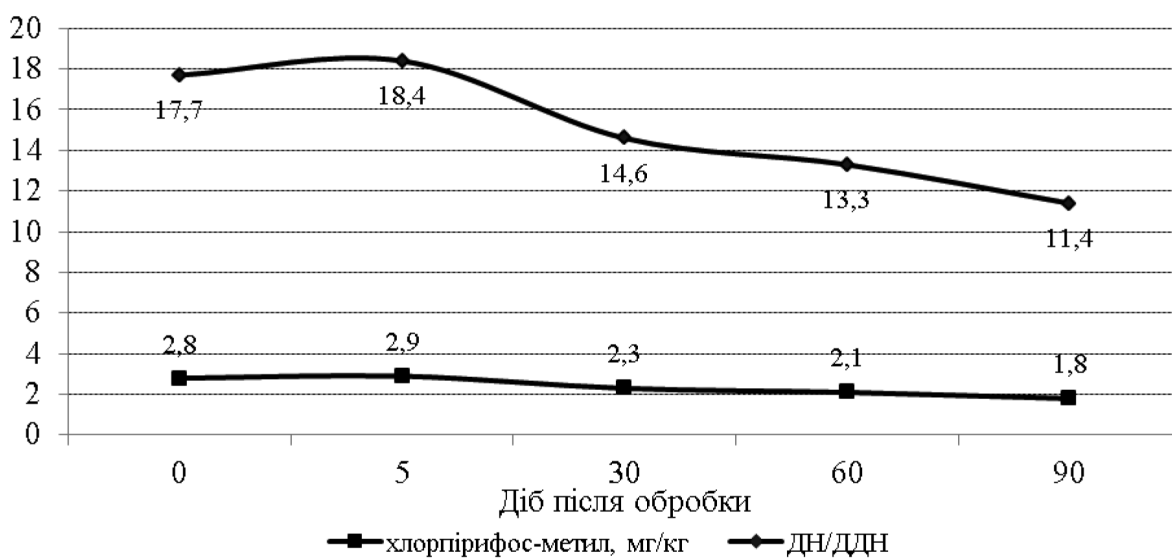
Найменування інсектициду	Значення показників, бали				Рівень експозиції ЗК інсектицидів
	ДДД	ДН	$T_{50}$	R	
Дельтаметрин	50	30	50	24,3	низький
Піриміфос-метил	50	100	50	102,5	високий
Хлорпірифос-метил	100	100	100	173,2	дуже високий



**Рис. 1.** Динаміка вмісту дельтаметрину в зерні пшениці і небезпеки його надходження до організму людини.



**Рис. 2.** Динаміка вмісту піриміфос-метилу в зерні пшениці та небезпеки його надходження до організму людини



**Рис. 3.** Динаміка вмісту хлорпірифос-метилу в зерні пшениці і небезпеки його надходження до організму людини

ду, який передбачає пероральне надходження залишків ДР інсектицидів в організм людини з зерном (380 г), яке не перероблено загальноприйнятими способами.

Незважаючи на це, через 60 і 90 діб після обробки зерна дельтаметрином (період завершення спостережень при максимальній рекомендованій нормі витрати 0,504 мг ДР/кг зерна) відношення ДН/ДДН для даного інсектициду становило 0,9 і 0,6 відповідно, тобто його вміст у сільськогосподарській сировині вже був безпечним після закінчення розглянутого періоду (рис. 1). Відношення ДН/ДДН для піриміфос-метилу через 80 діб після обробки становить 2 при ДДД = 0,01 мг/кг м.т./добу (Україна) та 5 – при ДДД = 0,004 мг/кг м.т./добу (ЄС), для хлорпірифос-метилу через 90 діб після обробки – 11 (рис. 2 і 3). В останньому випадку перевищення ДДН свідчить про небезпеку запасів зерна, що містять залишки вказаних ДР.

Як зазначено вище, період збереження інсектицидів в оброблених запасах зерна формує тривалість експозиції. За критерієм стійкості в сільськогосподарській сировині ДР інсектицидів відносяться до 1-го класу небезпеки у відповідності з Гігієнічною класифікацією [12]. У зв'язку з високою стійкістю ДР на кількість залишків у

зерні в період завершення спостереження (80-90 діб) впливає норма витрати. Дані, наведені в табл. 2 і рис. 1-3, підтверджують цю залежність: норма витрати і залишки пропорційно зростають у ряду дельтаметрин – хлорпірифос-метил – піриміфос-метил. Тривале збереження цих залишків у зерні запасів і небезпека перевищення ДДН вимагає більш детальної оцінки вмісту піриміфос-метилу і хлорпірифос-метилу після механічної та термічної обробки зерна.

Вміст піриміфос-метилу в зерні пшениці через 80 діб після обробки становив 3,3 мг/кг (див. рис. 2). У табл. 8 наведені передбачувані залишки і оцінка рівнів експозиції даного інсектициду (відношення ДН до ДДН, виходячи з ДДД, встановлених в Україні та ЄС) з урахуванням ФП і рекомендованого добового споживання продуктів переробки зерна пшениці.

Ці результати (табл. 5) свідчать, що при рекомендованій кількості споживання продуктів переробки зерна і ДДН піриміфос-метилу, що дорівнює 0,6 мг/люд./добу (Україна), експозиція не перевищує допустимої величини і знижується в ряду: хліб з борошна грубого помелу – висівки – мука грубого помелу – білий хліб – сніданок з висівок зерновий – біле борошно. При ДДН, що дорівнює 0,24 мг/люд./добу

Таблиця 8

**Передбачувані залишки піриміфос-метилу та оцінка рівнів експозиції при рекомендованому добовому споживанні продуктів переробки зерна пшениці**

Продукт переробки зерна пшениці	ФП	Передбачувані залишки піриміфос-метилу, мг/кг	ДН/ДДН <sup>1</sup>	ДН/ДДН <sup>2</sup>
Висівки	2,22	7,33	0,37	0,92
Борошно грубого помелу	0,76	2,51	0,13	0,31
Хліб з борошна грубого помелу	0,43	1,42	0,4	1,0
Сніданок з висівок зерновий	0,33	1,09	0,05	0,14
Біле борошно	0,19	0,63	0,03	0,08
Білий хліб	0,12	0,4	0,11	0,28

Примітка: ДДН<sup>1</sup> = 0,6 мг/люд./добу при ДДД = 0,01 мг/кг м.т./добу (Україна); ДДН<sup>2</sup> = 0,24 мг/люд./добу при ДДД = 0,004 мг/кг м.т./добу (ЄС).



Передбачувані залишки хлорпірифос-метилу та небезпека їхнього надходження до організму при рекомендованому добовому споживанні продуктів переробки зерна пшениці

Продукт переробки зерна пшениці	ФП	Передбачувані залишки хлорпірифос-метилу, мг/кг	ДН/ДДН
Висівки	2,55	4,59	2,30
Борошно грубого помелу	1,05	1,89	0,95
Хліб з борошна грубого помелу	0,47	0,85	2,41
Біле борошно	0,24	0,43	0,22
Білий хліб	0,05	0,09	0,26

(ЄС), споживання хліба з борошна грубого помелу може вичерпувати ДДН, з подальшими продуктами експозиція знижується і не перевищує допустимого значення, однак небезпека рівнів експозиції при споживанні кожного продукту переробки пропорційно вище в 2,5 рази, ніж у попередньому випадку.

Вміст хлорпірифос-метилу в зерні пшениці через 90 діб після обробки становив 1,8 мг/кг (див. рис. 3). Передбачувані залишки хлорпірифос-метилу та їхня небезпека (відношення ДН до ДДН, виходячи з ДДД, встановленої в Україні) з урахуванням ФП для продуктів із зерна пшениці та рекомендованого добового споживання цих продуктів наведені в табл. 9.

Наведені в табл. 9 дані свідчать, що при рекомендованій кількості споживання продуктів переробки зерна і ДДН хлорпірифос-метилу, що дорівнює 0,06 мг/люд./добу, споживання хліба з борошна грубого помелу з залишками інсектициду може призвести до перевищення допустимої величини в 2,4 рази, при споживанні висівків – у 2,3 рази. При споживанні інших продуктів переробки експозиція хлорпірифос-метилу не перевищує допустимої величини і знижується в ряду: борошно грубого помелу – білий хліб – біле борошно.

Табл. 8 та 9 ілюструють залежність рівнів експозиції піриміфос-метилу і хлорпірифос-метилу при споживанні продуктів переробки зерна від ФП, відповідної

величини залишків, кількості споживання цих продуктів і величини критерію оцінки. Одержані результати вказують на те, що рівні експозиції пропорційні величині ФП, кількості залишків і споживання продуктів переробки зерна, а небезпека рівнів експозиції обернено пропорційна величині критерію оцінки.

#### Висновки

1. За критерієм середня смертельна доза при введенні у шлунок піриміфос-метил і дельтаметрин відносяться до помірно небезпечних (3-й клас), а хлорпірифос-метил – до мало небезпечних пестицидів (4-й клас) у відповідності з Гігієнічною класифікацією пестицидів. Наведені ДР мають достатню вибірковість дії, їх ефективні норми витрат у 180-639 разів нижчі за середні смертельні дози при одноразовому введенні у шлунок.

2. Низька розчинність у воді, гідролітична стабільність і висока ліпофільність сприяють стійкості дельтаметрину, піриміфос-метилу і хлорпірифос-метилу, а також їх концентрації у висівках і зародках зерна після обробки запасів пшениці. За критерієм стійкості в сільськогосподарській сировині діючі речовини інсектицидів відносяться до 1-го класу небезпеки у відповідності з Гігієнічною класифікацією пестицидів. У зв'язку з високою стійкістю, на абсолютну кількість залишків у зерні в період завершення спостереження (80-90

діб) впливає норма витрати. Норма витрати і залишки пропорційно зростають у ряду дельтаметрин – хлорпірифос-метил – піриміфос-метил.

3. При оцінюванні можливості багаторазового впливу на рівні залишкових кількостей за критеріями ДДД, ДН і  $T_{50}$  найбільший ризик токсичного впливу представляють ЗК інсектицидів, які мають найбільші значення інтегрального вектора експозиції за рахунок поєднання високих рівнів небезпеки, залишків та тривалості вмісту в обробленому зерні (50 балів і вище за відповідною шкалою оцінки). У розглянутому ряду до таких інсектицидів відносяться піриміфос-метил і хлорпірифос-метил.

4. При достатньо консервативному підході до оцінки (пероральне надходження залишків ДР інсектицидів в організм людини з зерном без його механічної і термічної обробки) показано, що через 80-90 діб після обробки при рекомендованій максимальній нормі витрати дельтаметрину його теоретичне ДН не перевищувало ДДН, тоді як ДН піриміфос-метилу перевищувало допустиму величину в 5 разів, а хлорпірифос-метилу – в 11 разів.

5. При більш реалістичному оцінюванні (використання орієнтовних величин добового споживання продуктів із зерна пше-

ниці і скорегованому з урахуванням ФП вмісту в них інсектицидів) найбільший рівень експозиції піриміфос-метилу може бути пов'язаний зі споживанням хліба з борошна грубого помелу (на рівні ДДН), хлорпірифос-метилу – зі споживанням хліба з борошна грубого помелу і висівков (вище ДДН в 2,4 і 2,3 раза відповідно); найменший рівень експозиції піриміфос-метилу (0,08-0,28 від ДДН) і хлорпірифос-метилу (0,22-0,26 від ДДН) можливий при споживанні білого борошна і білого хліба.

6. При перевищенні допустимої величини теоретичним рівнем ДН інсектицидів з обробленим зерном запасів у період його використання як продовольчої сировини доцільно проведення досліджень вмісту ЗК інсектицидів у продуктах переробки зерна з метою оцінки експозиції при споживанні цих продуктів на рівні науково обґрунтованих і прийнятих норм.

7. Оцінку рівнів експозиції при використанні продовольчої сировини і продуктів її переробки, які містять ЗК інсектицидів, рекомендуємо проводити із застосуванням найменшого обґрунтованого критерію. У зв'язку з цим доцільно розглянути можливість зміни затвердженої в Україні ДДД піриміфос-метилу з 0,01 на 0,004 мг/кг м.т./добу, прийнятої в ЄС.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Статистичний збірник «Державна служба статистики. Рослинництво України». – Київ. – 2015. – 180 с.
2. Статистичний збірник «Рослинництво України». – Київ. – 2016. – С.51.
3. Ганиев М.М. Вредители и болезни зерна и зернопродуктов при хранении / М.М. Ганиев, В.Д. Недорезков, Х.Г. Шарипов. – М.: Колос, 2009. – 208 с.
4. Applied methods for insect management in stored grain and oilseeds. Results of the storage insecticides survey carried out by COCERAL, EUROMAISIER, EURO-MALT and UNISTOCK. Report. – January 2014. [[http://www.coceral.com/data/1390239243Storage%20insecticides\\_report%20Final.pdf](http://www.coceral.com/data/1390239243Storage%20insecticides_report%20Final.pdf)].
5. Elpiniki G. Amvrazi. Fate of Pesticide Residues on Raw Agricultural Crops after Postharvest Storage and Food Processing to Edible Portions, Pesticides – Formulations, Effects, Fate, Prof. Margarita Stoytcheva (Ed.). – 2011. – ISBN: 978-953-307-532-7, InTech. [<http://www.intechopen.com/books/pesticidesformulations-effects-fate/fate-of-pesticide-residues-on-raw-agricultural-crops-after-postharvest-storage-andfood-processing-t>].
6. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні: Каталог/під ред. В.У. Яшук, В.М. Ващенко, Р.М. Кривошея та ін. – Київ: Юнівест Медіа, 2016. – 1024 с.
7. 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). [<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm>].
8. Tomlin D. S. P. The Pesticide Manual : Fifteenth Edition / [Ced. D. S. P. Tomlin.] /Hampshire: British Crop Protection Council, UK, 2009. – 1457 p.
9. Pesticide residues in food 2000: Deltamethrin. First draft prepared by D.B. McGregor, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France. [<http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v00pr04.htm>].
10. Chlorpyrifos-methyl/ The e-Pesticide Manual Version 5. 2009-2010. P.158. [[http://bcpdata.com/\\_assets/files/PM16-supplementary-BCPC.pdf](http://bcpdata.com/_assets/files/PM16-supplementary-BCPC.pdf)]
11. Pirimiphos-methyl (WHO Pesticide Residues Series 4) – 40 p. [<http://www.inchem.org/documents/jmpr/>]

- jmpmono/v074pr32.htm].
12. Пестициди. Класифікація за ступенем небезпечності: ДСанПіН 8.8.1.2.002-98. – [затв. 28.09.98]// Зб. Важливих офіційних матеріалів з санітарних і протиепідемічних питань. – №2. – Київ, 2000. – Т.9. – Ч.1 – С.249–266.
  13. Сергеев С.Г. Оценка возможности возникновения острых токсических эффектов при работе с пестицидами с учетом их избирательности действия/ С.Г.Сергеев, Ю.Г.Чайка// Сучасні проблеми токсикології, 2008. – № 4. – С.29–31.
  14. Методические указания по гигиенической оценке новых пестицидов: утв. МЗ СССР 13.03.87 № 4263-87. – Киев: Минздрав СССР. 1988. – 210 с.
  15. Guidelines on pesticide residue trials to provide data for the registration of pesticides and the establishment of maximum residue. FAO, UN. – ROME. – 1986.
  16. Уніфіцированні правила отбора проб сільськогосподарської продукції, продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища для визначення мікроколичеств пестицидів: № 2051–79. – Утв. 21.08.1979/ Міністерство здоров'я України. – 1980. – 40 с.
  17. Методичні вказівки з визначення піриміфос-метилу у вишні, черешні, персиках, малині, полуниці, смородині, агрусі, соках, помідорах, огірках, перці, баклажанах, цукровому буряку, зерні пшениці та гороху методом газорідної хроматографії №372-2002 от 13.12.02/Д.Б. Гиренко, О.М. Коршун, А.П. Виповська [та інш.] //Методичні вказівки з визначення мікроколичеств пестицидів в харчових продуктах, кормах та навколишньому середовищі. – Збірник №41. – Київ: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, 2005. – С.195–211.
  18. Методичні вказівки з визначення хлорпірифос-метилу в зерні хлібних злаків методом газорідної хроматографії №1182-2012 від 05.09.2012, затв. Мінприроди, Наказ №452 від 05.09.2012, погоджено МОЗ України постановою Гол. сан. лікаря № 23 від 02.08.2012.
  19. Гринько А.П. Методичні вказівки по визначенню дельтаметрину в зерні хлібних злаків, цукровому буряку, яблуках та яблучному соку методом газорідної хроматографії (Доповнення до №2473-81) №233–2001 від 05.02.01./Гринько А.П., Косовська Т.О. //Методичні вказівки з визначення мікроколичеств пестицидів в продуктах харчування, кормах та навколишньому середовищі. –Збірник №34. – Київ: Міністерство екології та природних ресурсів України, 2003. –С.130–134).
  20. Guidance Document on Estimating Persistence and Degradation Kinetics from Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration: report of the FOCUS Work Group on Degradation Kinetics, EC Document Reference Sanco/10058/2005 version 2.0. – 434 p.
  21. Проданчук Н.Г. Принципы установления интегрального класса опасности ксенобиотиков / Н.Г. Проданчук, Е.И. Спыну, А.П. Кравчук [и др.]// Современные проблемы токсикологии. – 2003. – № 4. – С. 4 – 9.
  22. Сергеев С.Г. Индикаторные критерии и прогноз опасности загрязнения подземных вод гербицидами на основе эфирных кислот / С.Г. Сергеев, А.П. Гринько, И.В. Лепешкин, Н.В. Колонтаева // Современные проблемы токсикологии. – 2010. – №2-3. – С. 76–79.
  23. Reasoned opinion on the review of the existing maximum residue levels (MRLs) for pirimiphos-methyl according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005 // EFSA Journal; 2015. – № 13(1). – :3974. // European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy. – P.17–18. [[https://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/scientific\\_output/files/main\\_documents/3974.pdf](https://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/scientific_output/files/main_documents/3974.pdf)].
  24. Reasoned opinion. Modification of the existing MRLs for chlorpyrifos-methyl in various crops / EFSA Journal; 2011. – №9(6). – P.:2219 // European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy. – P.31. [[http://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/scientific\\_output/files/main\\_documents/2219.pdf](http://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/scientific_output/files/main_documents/2219.pdf)].
  25. Барановский А.Ю. Диетология. [под ред. А.Ю. Барановского]. – 5-е издание. – СПб. – Питер. – 2017. – С.588.
  26. Australian Government. Department of Health. National Health and Medical Research Council: Grain (cereal) foods, mostly wholegrain and/or high cereal fibre varieties.– 2017 [<https://www.eatforhealth.gov.au/food-essentials/five-food-groups/grain-cereal-foods-mostly-wholegrain-and-or-high-cereal-fibre>].
  27. Постанова Кабінету Міністрів України від 11 жовтня 2016 р. №780 «Про затвердження наборів продуктів харчування, наборів непродовольчих товарів та наборів послуг для основних соціальних і демографічних груп населення».

### ОЦЕНКА РИСКА ПЕРОРАЛЬНОГО ПОСТУПЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ИНСЕКТИЦИДОВ ПОСЛЕ ДЕЗИНСЕКЦИИ ЗАПАСОВ ПРОДОВОЛЬСТВЕННОГО ЗЕРНА

С.Г. Сергеев, А.П. Кравчук, Н.В. Колонтаева, А.П. Гринько, Макарова О.А.,  
В.С. Михайлов, И.П. Павленко, В.Г. Лышавский, В.Н. Баран

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

**РЕЗЮМЕ. Введение.** Обработка зерна запасов (ЗЗ) инсектицидами перед началом хранения – распространенная технология борьбы с насекомыми-вредителями. В Украине для проведения дезинсекции ЗЗ используют дельтаметрин (пиретроид), пиримифос-метил и хлорпирифос-метил (фосфорорганические соединения). Использование ЗЗ с остатками инсектицидов может представлять существенный риск для здоровья людей.

**Цель исследования.** Оценка риска токсического воздействия при пероральном поступлении остаточных количеств (ОК) инсектицидов после дезинсекции запасов продовольственного зерна.

**Материалы и методы.** Для идентификации опасности и оценки экспозиции анализировали физико-химические характеристики,  $LD_{50}$  per os, нормы расхода действующих веществ (ДВ) инсектицидов, отношение нормы расхода и  $LD_{50}$  per os, результаты измерения ОК ДВ в ЗЗ (газожидкостная хроматография), период полураспада инсектицидов в зерне ( $T_{50}$ ),

отношение возможного суточного поступления (СП) остатков ДВ к допустимому суточному поступлению (ДСП), факторы переработки (ФП), суточное потребление продуктов переработки зерна. Вычисляли интегральный вектор экспозиции (сочетание ДСД, СП,  $T_{50}$ ), который оценивали по предложенной шкале.

**Результаты.** Получены коэффициенты избирательности действия инсектицидов, определены физико-химические характеристики, которые способствуют стойкости ДВ в обработанном зерне, связь между нормами расхода и остатками. Установлены ДВ с наибольшими значениями интегрального вектора экспозиции. На основе соотношения теоретического СП и ДСП без и с учетом ФП и суточного потребления продуктов переработки зерна определены ДВ, остатки которых формируют наибольшие и наименьшие уровни экспозиции.

**Выводы.** ДВ имеют достаточную избирательность действия: их эффективные нормы расхода при защите 33 в 180-640 раз ниже  $LD_{50}$  per os. Низкая растворимость в воде, гидролитическая стабильность и высокая липофильность способствуют стойкости ДВ, их концентрации в отрубях и зародышах зерна после обработки запасов. В связи с высокой стойкостью на количество остатков в зерне в конце исследования (до 90 суток) влияют исходные нормы расхода, которые возрастают в ряду дельтаметрин - хлорпирифос-метил - пиримифос-метил. При консервативной оценке через 80-90 суток после обработки теоретическое СП дельтаметрина не превышало ДСП, тогда как СП пиримифос-метила превышало ДСП в 5 раз, а хлорпирифос-метила — в 11 раз. При воздействии на уровне остатков наибольший риск представляют инсектициды с наибольшими значениями интегрального вектора экспозиции — пиримифос-метил и хлорпирифос-метил. При более реалистичной оценке наибольшая экспозиция пиримифос-метила связана с потреблением хлеба из муки грубого помола (на уровне ДСП), хлорпирифос-метила — с потреблением хлеба из муки грубого помола и отрубей (выше ДСП в 2,4 и 2,3 раза, соответственно); наименьший уровень экспозиции пиримифос-метила и хлорпирифос-метила возможен при потреблении белой муки и белого хлеба. При превышении допустимой величины теоретическим уровнем СП инсектицидов с обработанным зерном запасов в период его использования как продовольственного сырья целесообразно проведение исследований содержания ОК инсектицидов в продуктах переработки зерна с целью оценки экспозиции при потреблении этих продуктов на уровне научно обоснованных и принятых норм.

**Ключевые слова:** инсектициды, зерно запасов, оценка риска, экспозиция, пероральное поступление.

#### EVALUATION OF THE RISK OF ORAL ADMINISTRATION OF RESIDUAL AMOUNTS OF INSECTICIDES AFTER DISINSECTION OF FOOD GRAIN RESERVE

S. Serheiev, O. Kravchuk, N. Kolontaieva, A. Hrynko,

O. Makarova, V. Mykhailov, I. Pavlenko, V. Lyshavskiy, V. Baran

L.I. Medved's Research Center of Preventive Toxicology, Food and Chemical Safety,

Ministry of Health of Ukraine, Kyiv, Ukraine

**ABSTRACT. Introduction.** Treatment of grain reserves (GR) with insecticides at the beginning of storage is a common technology for combating insect pests. In Ukraine, deltamethrin (synthetic pyrethroid), pirimiphos-methyl and chlorpyrifos-methyl (organophosphorus compounds) are used for GR disinsection. The use of GR with residual insecticides can be a significant risk to human health.

**Objective of the study.** To evaluate the risk of toxic effects after oral administration of residual amounts (RA) of insecticides after disinsection of food grain reserves.

**Materials and methods.** To identify the risk and evaluate the exposure, physical and chemical properties,  $LD_{50}$  per os, consumption rate of active substances (AS) of insecticides, ratio of consumption rate and  $LD_{50}$  per os, results of AS RA measurement in GR (gas-liquid chromatography), half-life of insecticides in grain ( $T_{50}$ ), ratio of possible daily intake (DI) of AS RA to allowable daily intake (ADI), processing factors (PF), daily consumption of grain products were analysed. An integral exposure vector (combining DDI, DI,  $T_{50}$ ) was calculated, which was evaluated according to the proposed scale.

**Results.** The coefficients of selectivity of insecticide action are obtained, physical and chemical properties contributing to AS stability in the processed grain, the relationship between the consumption rate and RA are determined. AS with the largest values of the integral exposure vector is established. Based on the relationship between theoretical DI and DDI both without and taking into account PF and daily consumption of grain products, AS with the highest and lowest exposure levels are determined.

**Conclusions.** AS have a sufficient selectivity of action: their effective consumption rates when protecting GR 180-640 times below  $LD_{50}$  per os. Low solubility in water, hydrolytic stability and high lipophilicity contribute to AS stability and their concentration in bran and germ seeds after processing GR. Due to high AS resistance per RA in grain at the end of the study (up to 90 days), the initial consumption rates, which increase in the range of deltamethrin - chlorpyrifos-methyl-pirimiphos-methyl, play an important role. With conservative evaluation, 80-90 days after the treatment, theoretical DI of deltamethrin did not exceed DDI, whereas DI of pirimiphos-methyl exceeded DDI by 5 times and chlorpyrifos-methyl — by 11 times. When exposed at the level of residues, the greatest risk is represented by insecticides with the highest values of the integral exposure vector — pirimiphos-methyl and chlorpyrifos-methyl. Upon a more realistic assessment, the largest exposure to pirimiphos-methyl is associated with the consumption of whole wheat bread (at DDI level), to chlorpyrifos-methyl — with the consumption of whole wheat bread with bran (2.4 and 2.3 times higher than DI, respectively); the smallest exposure level of pirimiphos-methyl and chlorpyrifos-methyl is possible when consuming white flour and white bread.

Upon exceeding the allowable value of DI theoretical level of insecticides with treated grain reserves in the period of its use as food raw materials, it is expedient to carry out studies on the content of insecticide RA in grain products in order to assess the exposure when consuming these products at the level of scientifically substantiated and accepted norms.

**Key words:** insecticides, grain stocks, risk assessment, exposure, oral intake.

Надійшла до редакції 08.02.2018 р.