



Ларькина М.В., Михеева Е.Н., Федорова С.Г., Бондарева Л.Г.

## Гигиеническое и химико-аналитическое обеспечение безопасного применения пестицидов группы дитиокарбаматов

ФБУН «Федеральный научный центр гигиены имени Ф.Ф. Эрисмана» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 141014, Мытищи, Россия

**Введение.** Существует тенденция увеличения использования новых химических веществ, большинство из которых являются потенциальными источниками риска для здоровья человека. Всё более актуальным является гигиеническая оценка их применения в регионах Российской Федерации при использовании различных технологий.

**Цель работы** — определение экспозиционных уровней манкоцеба, тирама и метирама (пестицидов группы дитиокарбаматов), установление порога допустимого риска воздействия пестицидов на рабочих при соблюдении технических рекомендаций и требований безопасности.

**Материалы и методы.** Для количественного определения манкоцеба, тирама и метирама использован метод газожидкостной хроматографии с пламенно-фотометрическим детектором; оценку риска проводили по экспозиции (КБсумм) и поглощённой дозе (КБп) при комплексном поступлении действующих веществ в организм работающих в соответствии с Методическими указаниями МУ 1.2.3017-12.

**Результаты.** В результате анализа более 350 проб воздушной среды в рабочей зоне и смывов с открытых поверхностей кожи работающих установлено отсутствие в них действующих веществ манкоцеба и метирама и незначительное содержание тирама на уровне, близком к пределу его количественного определения.

**Заключение.** Полученные результаты позволяют оценить риск безопасного применения препаратов на основе дитиокарбаматов в сельском хозяйстве в рекомендуемых технологических режимах обработки, что является основой при прогнозировании общего химического воздействия на человека, точной оценки уровней загрязняющих веществ.

**Ключевые слова:** дитиокарбаматы; операторы; аналитический контроль; оценка риска

**Для цитирования:** Ларькина М.В., Михеева Е.Н., Федорова С.Г., Бондарева Л.Г. Гигиеническое и химико-аналитическое обеспечение безопасного применения пестицидов группы дитиокарбаматов. *Гигиена и санитария*. 2021; 100 (9): 1009–1012. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-9-1009-1012>

**Для корреспонденции:** Ларькина Мария Вадимовна, канд. биол. наук, ст. науч. сотр. ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, Мытищи. E-mail: analyt1@yandex.ru

**Конфликт интересов.** Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

**Финансирование.** Исследование не имело спонсорской поддержки.

**Участие авторов:** Ларькина М.В., Михеева Е.Н. — сбор и обработка материала; Ларькина М.В., Михеева Е.Н., Бондарева Л.Г. — написание текста, редактирование; Ларькина М.В., Федорова С.Г. — концепция и дизайн исследования. Все соавторы — утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи.

Поступила 15.06.2021 / Принята к печати 17.08.2021 / Опубликовано 20.09.2021

Maria V. Larkina, Elena N. Mikheeva, Svetlana G. Fedorova, Lidiya G. Bondareva

## Hygienic and chemical-analytical support for the safe use of pesticides of the dithiocarbamate group

Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman of the Federal Service for Supervision in Protection of the Rights of Consumer and Man Wellbeing, Mytishchi, 141014, Russian Federation

**Introduction.** There is continued trend in recent years of increasing the use of new chemicals, most of which are potential sources of risk to human health. The hygienic assessment of their application in the regions of the Russian Federation using various technologies is becoming more and more relevant.

**The aim** of the work was to determine the exposure levels of mancozeb, thiram and metiram (pesticides of the dithiocarbamate group), to establish the threshold of the acceptable risk of exposure to pesticides for workers while complying with technical recommendations and safety requirements.

**Materials and methods.** The determinations of the mancozeb, thiram and metiram were carried out by the gas-liquid chromatography with a flame-photometric detector (GC, FPD); the risk assessment was carried out by exposure (KBsumm) and absorbed dose (KBp) with a complex intake of active ingredients into the body of workers, under the Methodological Instructions № 1.2.3017-12.

**Results.** There were analyzed more than 350 samples of air of the working zone and washing from workers' skin. There was shown an absence of active substances mancozeb and metiram in them. The insignificant content of thiram at a level close to the limit of its quantitative determination was found.

**Conclusion.** The results obtained allow assessing the risk of safe use of drugs based on dithiocarbamates in agriculture, which is the basis for predicting the total chemical exposure to humans, and accurately evaluating the levels of pollutants.

**Keywords:** dithiocarbamates; operators; analytical control; risk assessment; health

**For citation:** Larkina M.V., Mikheeva E.N., Fedorova S.G., Bondareva L.G. Hygienic and chemical-analytical support for the safe use of pesticides of the dithiocarbamate group. *Gigiena i Sanitariya (Hygiene and Sanitation, Russian journal)*. 2021; 100 (9): 1009-1012. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2021-100-9-1009-1012> (In Russ.)

**For correspondence:** Marina V. Larkina, MD, PhD, Senior researcher, Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman of the Federal Service for Supervision in Protection of the Rights of Consumer and Man Wellbeing, Mytishchi, 141014, Russian Federation. E-mail: analyt1@yandex.ru

### Information about the authors:

Larkina M.V., <https://orcid.org/0000-0002-8570-9769>

Mikheeva E.N., <https://orcid.org/0000-0002-9633-5686>

Fedorova S.G., <https://orcid.org/0000-0001-8860-5298>

Bondareva L.G., <https://orcid.org/0000-0002-1482-6319>

**Conflict of interest.** The authors declare no conflict of interest.

**Acknowledgement.** The study had no sponsorship.

**Contributions:** Larkina M.V. — collection and processing of the material, writing the text, editing, concept and design of the study; Mikheeva E.N. — collection and processing of the material, writing the text, editing; Fedorova S.G. — concept and design of the study; Bondareva L.G. — writing the text, editing. All authors are responsible for the integrity of all parts of the manuscript and approval of the manuscript final version.

Received: June 15, 2021 / Accepted: August 17, 2021 / Published: September 20, 2021

## Введение

В настоящее время в сельском хозяйстве РФ могут применяться около 1000 пестицидов, из них ~ 15 наименований производных дитиокарбаминных кислот [1–3]. В целом все дитиокарбаматы, используемые в качестве химических средств защиты растений, можно разделить на две химические группы: тиурамы (тирам) и этиленбисдитиокарбаматы. Особое место занимает группа препаратов на основе этиленбисдитиокарбаматов — манкоцеба и метирама, которые в соответствии с действующей гигиенической классификацией пестицидов по канцерогенности относятся к группе 2С (высокоопасное соединение) [4, 5].

Применение препаратов на основе дитиокарбаматов в сельскохозяйственной практике возрастает с каждым годом, что определяет актуальность создания безопасных условий их использования с учётом соблюдения существующих требований, контроля количеств их в объектах среды обитания, с использованием современных физико-химических приборных методов [4–6].

Актуальным является изучение путей поступления пестицидов и, как следствие, формирования общей химической нагрузки на людей, работающих с пестицидами, достоверной оценки уровней загрязнений в объектах среды обитания и в организме человека, а это в свою очередь не может быть осуществлено без современных методологий в селективном детектировании ксенобиотиков [7, 8].

На основании требований ФЗ от 19.07.1997 г. № 109-ФЗ «О безопасном обращении с пестицидами и агрохимикатами»: «на все пестициды, планируемые к производству, применению, реализации, транспортировке, хранению, утилизации и т. д., необходимо наличие заключения о возможности их государственной регистрации на территории Российской Федерации».

Для осуществления этих требований проводятся полномасштабная токсиколого-гигиеническая оценка и гигиеническая регламентация. Это является первоочередным этапом предотвращения негативного действия на здоровье работающих и населения препаратов на основе пестицидов [9–15].

В рамках настоящего исследования оценены экспозиционные уровни пестицидов группы дитиокарбаматов: тирама, манкоцеба и метирама в натуральных пробах воздуха, отобранных в рабочей зоне, и смывов с открытых поверхностей кожи работающих при применении 10 препаратов на их основе, с использованием различных технологий обработки, в двух районах Московской области, Курской и Орловской областях.

Цель работы — оценка условий труда при использовании препаратов на основе дитиокарбаматов с выявлением уровня воздействия пестицидов на работающих.

## Материалы и методы

Исследования проведены в Можайском и Дмитровском районах Московской области, в Курской и Орловской областях. На территории этих районов расположены крупные объекты сельскохозяйственного назначения, в которых внедрено применение препаратов на основе дитиокарбаматов при выращивании полевых, садовых культур, а также при протравливании семян зерновых.

Обработка проведена с применением штанговых опрыскивателей Amazone UX 4200, Amazone UX 3000 Special, агрегатированных с трактором, а также вентиляторных опрыскивателей.

Обработка препаратами на основе тирама при протравливании семян рапса, ржи, овса-вики и яровой пшеницы проведена в Можайском районе Московской области, в Курской и Орловской областях.

Препаратами на основе манкоцеба обработаны в период вегетации полевые и садовые культуры (картофель и яблони) в Дмитровском районе Московской области; на основе метирама — яблони в Можайском районе Московской области.

Для каждого дитиокарбамата в соответствии с действующей гигиенической классификацией пестицидов по степени опасности<sup>1</sup> присвоен класс опасности.

Отбор проб воздуха рабочей зоны проводили при заправке бака опрыскивателя и в кабине трактора во время обработки. До и после работы отбирали смывы открытых поверхностей кожи работающих (не менее 5 отборов на каждое действующее вещество), согласно с Методическими указаниями 1.2.3017-12<sup>2</sup>.

Определение содержания тирама, метирама и манкоцеба проводили в соответствии с методами, разработанными и утверждёнными для каждого вещества с использованием газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с пламенно-фотометрическим детектором<sup>3,4,5</sup>. Контроль действующих веществ на коже проведён в условиях газохроматографического анализа воздушной среды в соответствии с МУ 1.2.3017-12<sup>2</sup>. Смываемой жидкостью являлся 2%-й раствор бикарбоната натрия на основании физико-химических свойств применённых дитиокарбаматов.

Исходя из физико-химических свойств тирама, метирама и манкоцеба, проведение прямой идентификации методом ГЖХ невозможно, поэтому осуществляли перевод их в растворимую натриевую соль с последующим кислотным гидролизом в присутствии хлорида олова (II). В процессе восстановления образуется сероуглерод, который и позволяет провести количественное определение исследуемых веществ в равновесной фазе с применением пламенно-фотометрического детектора (ПФД), специфичного на серу. Особенностью ПФД является логарифмическая зависимость площади пика ( $LgS$ ;  $S$ , мВ·с) от концентрации ( $LgC$ ;  $C$ , мкг/см<sup>3</sup>), которая установлена на основе анализа растворов сероуглерода в бензоле. В исследованиях использовали газовый хроматограф «Кристалл 5000.2» с приставкой для дозирования равновесного пара (ДРП).

Разработанный Институтом гигиены, токсикологии пестицидов и химической безопасности ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора метод оценки риска основан на измерении фактического уровня загрязнённости пестицидами воздуха рабочей зоны и кожных покровов. Оценка степени их воздействия на работающих проведена по величине экспозиционных уровней и поглощённой дозе<sup>5</sup> в ходе сравнения экспериментально полученных экспозиционных уровней пестицидов в воздухе и на коже с рассчитанными или экспериментально установленными гигиеническими нормативами: ПДК/ОБУВ (мг/м<sup>3</sup>) в воздухе рабочей зоны и ПДУ/ОДУ (мг/см<sup>2</sup>) загрязнения открытых поверхностей кожи работающих [7].

<sup>1</sup> Методические рекомендации № 2001/26. Гигиеническая классификация пестицидов по степени опасности. М., Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Министерства здравоохранения Российской Федерации, 2001, 17 с.

<sup>2</sup> МУ 1.2.3017-12. Оценка риска воздействия пестицидов на работающих. М., Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2012; 12 с.

<sup>3</sup> МУК 4.1.1418-03. Измерение концентраций тирама в воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе населённых мест методом газожидкостной хроматографии. Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник методических указаний. В. 3. Ч. 8. М.: ФЦГиЭ Роспотребнадзора, 2007. С. 15–23.

<sup>4</sup> «Методические указания по определению манкоцеба в атмосферном воздухе населённых мест методом капиллярной газожидкостной хроматографии» МУК 4.1. 2141-06; Сборник методических указаний. М: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. С. 34–44.

<sup>5</sup> «Методические указания по фотометрическому измерению концентрации дитиокарбаматов (цинеба, анеба, купроцина-1, манеба, полимарцина, цирама, купроцина-2, ТМТД, поликарбацина) в воздухе рабочей зоны» МУ № 5869-91 от 10.09.1991 г.; Методические указания по измерению концентраций вредных веществ в воздухе рабочей зоны (переработанные и дополненные технические условия, выпуск 11). М.: 1992. С. 156–170.

Таблица 1 / Table 1

**Результаты определения содержания дитиокарбаматов в пробах воздушной среды и смывов с кожных покровов операторов**  
**Results of determining the content of dithiocarbamates in samples of air of the working zone and washing from the skin**

Дитиокарбаматы Dithiocarbamates	Объекты Objects	Количество проб Number of samples	Содержание Content	Предел количественного определения Limit of quantification
Тирам Thiram	Воздух рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup> Air of the working space, mg/m <sup>3</sup>	120	0.08; 0.13 (в двух пробах /in two samples)	0.025 мг/м <sup>3</sup> при отборе 10 дм <sup>3</sup> воздуха (collected 10 L of air)
	Смывы с кожных покровов, мкг/смыв Washins from the skin, µg/sample	105	0.41 (в одной пробе / in single sample)	0.25 мкг/смыв (µg/sample)
Манкоцеб Mancozeb	Воздух рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup> Air of the working space, mg/m <sup>3</sup>	130	Не обнаружено Not determined	0.025 мг/м <sup>3</sup> при отборе 10 дм <sup>3</sup> воздуха (collected 10 L of air)
	Смывы с кожных покровов, мкг/смыв Washing from the skin, µg/sample	90	Не обнаружено Not determined	0.25 мкг/смыв (µg/sample)
Метирам Metiram	Воздух рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup> Air of the working space, mg/m <sup>3</sup>	28	Не обнаружено Not determined	0.025 мг/м <sup>3</sup> при отборе 10 дм <sup>3</sup> воздуха (collected 10 L of air)
	Смывы с кожных покровов, мкг/смыв Washing from the skin, µg/sample	28	Не обнаружено Not determined	0.25 мкг/смыв (µg/sample)

Значение величины суммарного коэффициента безопасности (КБсумм) является суммарным показателем при расчёте риска по экспозиционным уровням. Сравнением величины поглощённой дозы с допустимым суточным уровнем экспозиции для оператора (ДСУЭО, мг/кг) устанавливают величину коэффициента безопасности по поглощённой дозе (КБп), на основании которого устанавливают риск по поглощённой дозе для операторов. КБп устанавливается на основании результатов экспериментальных исследований. При установлении значений поглощённой дозы для операторов учитываются количество обнаруженных действующих веществ в воздухе и на коже и допустимое время работы с пестицидами 4–6 ч (в зависимости от технологий).

## Результаты

Обобщённый анализ более 300 гигиенических проб воздуха, отобранных в рабочей зоне, и смывов с открытых поверхностей кожи работающих, представлен в табл. 1.

Результаты анализа проб показали отсутствие в них манкоцеба и метирама, тирам обнаружен в двух пробах на уровне, близком к пределу количественного обнаружения действующего вещества.

Представлены обобщённые результаты анализа риска воздействия 10 пестицидов на основе дитиокарбаматов по экспозиции (КБсумм) и по поглощённой дозе (КБп) в натуральных условиях при применении на полевых, садовых культурах и при протравливании и высеве семян (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

**Оценка риска для работающих при применении пестицидов на основе дитиокарбаматов в сельском хозяйстве в некоторых технологиях**

**Risk assessment for workers when using pesticides based on dithiocarbamates in agriculture with used of the various technologies**

Действующее вещество Active ingredient	Вид препаративной формы Formulation	КБсумм (риск по поглощённой дозе) Safety coefficient (SC) SC summ (by absorbed dose assessment)			КБп (риск по поглощённой дозе) SCp (by absorbed dose assessment)		
		протравливание/высев dressing/sowing	штанговое опрыскивание boom spraying	вентиляторное опрыскивание fan spraying	протравливание/высев dressing/sowing	штанговое опрыскивание boom spraying	вентиляторное опрыскивание fan spraying
Тирам Thiram	ВСК WSC	0.135/0.06	–	–	0.135/0.059	–	–
Тирам Thiram	КС SC	0.045/0.036	–	–	0.036/0.028	–	–
Манкоцеб Mancozeb	ВДГ WDG	–	0.079	0.057	–	0.029	0.028
		–	0.079	0.052	–	0.029	0.027
		–	0.1	0.054	–	0.07	0.052
Тирам Thiram	КС SC	–	–	–	0.218/0.297	–	–
Манкоцеб Mancozeb	СП WP	–	0.15	–	–	0.07	–
Тирам Thiram	ВСК WSC	0.031/0.031	–	–	0.026/0.026	–	–
Манкоцеб Mancozeb	ВДГ WDG	–	0.064	0.06	–	0.034	0.033
Тирам Thiram	ТС LS	0.031/0.032	–	–	0.026/0.026	–	–
Метирам Metiram	ВДГ WDG	–	0.171	–	–	0.053	–

Примечание. ВСК – водно-суспензионный концентрат; КС – концентрат суспензии; ВДГ – водно-диспергируемые гранулы; СП – смачивающийся порошок; ТС – текучая суспензия.

Note. WSC – water-suspension concentrate; SC – concentrate of suspension; WDG – water-dispersible granules; WP – wettable powder; LS – flowable suspension.

При оценке экспозиционного риска ориентировались на величину ПДК в воздухе рабочей зоны<sup>6</sup>: тирам – 0,5 мг/м<sup>3</sup>, манкоцеб – 0,5 мг/м<sup>3</sup>, метирам (цинковой соли этиленбис-дитиокарбаминовой кислоты с этилентиурам-дисульфидом для человека) – 0,1 мг/м<sup>3</sup>; величину возможного допустимого уровня загрязнения открытых поверхностей кожи работающих (ОДУзкп): тирама – 0,000434 мг/см<sup>2</sup>, манкоцеба – 0,000087 мг/см<sup>2</sup>, метирама – 0,000087 мг/см<sup>2</sup>.

При оценке риска по поглощённой дозе величина ДСУЭО тирама, установленная исходя из максимально возможной дозы вещества при хроническом воздействии (NOELch) – 1,68 мг/кг и Кз – 25, равна 0,0672 мг/кг; ДСУЭО манкоцеба, установленная исходя из NOELch – 4,8 мг/кг и Кз – 75, равна 0,064 мг/кг, ДСУЭО метирама, исходя из NOELch – 2,59 мг/кг, Кз – 75, равен 0,0345 мг/кг. Кз, равный 75, установлен в связи с канцерогенностью манкоцеба и метирама [8].

Сравнительная оценка коэффициентов безопасности, характеризующих риск воздействия пестицидов для работающих, свидетельствует о допустимом риске (КБсумм и КБп ≤ 1) для работающих как по экспозиции (КБсумм = 0,03–0,171), так и по поглощённой дозе (КБп = 0,026–0,296) в рекомендуемых технологических режимах применения.

## Обсуждение

Из всех дитиокарбаматов, входящих в состав применяемых препаратов, тирам обнаружен в двух пробах в воздухе рабочей зоны и в одной на кожных покровах оператора.

<sup>6</sup> СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания», утверждённые Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ № 2 от 28.01.2021 г.

В подавляющем большинстве проб количество манкоцеба, тирама и метирама оказалось ниже предела их количественного определения.

Оценка риска для работающих при применении 11 различных видов препаративных форм пестицидов на основе дитиокарбаматов при разных технологиях применения не выявила явных превышений риска по экспозиции и поглощённой дозе. Таким образом, установлено, что при проведении исследований в рамках регистрационных испытаний изучаемых пестицидов в реальных условиях сельскохозяйственного производства соблюдались регламенты, условия применения и меры безопасности.

## Заключение

1. Соблюдение норм расхода препаратов и рабочих растворов, опыт работающих, обеспечивающий соблюдение техники безопасности, следование требованиям технических регламентов при настройке и эксплуатации техники являются важными составляющими безопасного применения препаратов на основе дитиокарбаматов.

2. Аналитический контроль, основанный на применении современного оборудования, является важным этапом для получения качественных и воспроизводимых результатов, позволяющих оценить реальный риск для работающих с препаратами на основе дитиокарбаматов.

3. Сравнительная оценка коэффициентов безопасности, характеризующих риск воздействия пестицидов на основе дитиокарбаматов для работающих, свидетельствует о допустимом риске для работающих как по экспозиции, так и по поглощённой дозе, что является доказательством их безопасного применения для операторов.

## Литература

(п.п. 1–5, 7–15 см. References)

- |   |   |
|---|---|
| <p>6. Ракитский В.Н., Юдина Т.В., Федорова Н.Е. Методические проблемы химико-аналитического обеспечения безопасности продукции, выращенной с применением дитиокарбаматов. <i>Международный научно-исследовательский журнал</i>. 2014; (4–4): 21–2.</p>  | <p>9. Pesticides and Human Health Risk Assessment Policies, Processes, and Procedures. Available at: <a href="https://www.extension.purdue.edu/extmedia/ppp/ppp-48.pdf">https://www.extension.purdue.edu/extmedia/ppp/ppp-48.pdf</a></p>  |
| <p>7. Safety and Health in Agricultural Field Operations. Department of Industrial Relations Division of Occupational Safety and Health Publications Unit. August 2020. Available at: <a href="https://www.dir.ca.gov/dosh/dosh_publications/Ag-Field-Operations.pdf">https://www.dir.ca.gov/dosh/dosh_publications/Ag-Field-Operations.pdf</a></p> | <p>10. FAO. Worker exposure models and local risk assessment. Available at: <a href="https://www.fao.org/pesticide-registration-toolkit/registration-tools/assessment-methods/method-detail/ru/c/1187119/">https://www.fao.org/pesticide-registration-toolkit/registration-tools/assessment-methods/method-detail/ru/c/1187119/</a></p>   |
| <p>8. Rein B.K. National Program Leader. Agri-Industry Systems/Farm Safety. Available at: <a href="https://nasdonline.org/1246/d001050/health-hazards-in-agriculture-an-emerging-issue.html">https://nasdonline.org/1246/d001050/health-hazards-in-agriculture-an-emerging-issue.html</a></p>   | <p>11. Thouvenin I., Bouneb F., Mercier T. Operator dermal exposure and protection provided by personal protective equipment and working coveralls during mixing/loading, application and sprayer cleaning in vineyards. <i>Int. J. Occup. Saf. Ergon.</i> 2017; 23(2): 229–39. <a href="https://doi.org/10.1080/10803548.2016.1195130">https://doi.org/10.1080/10803548.2016.1195130</a></p> |

## References

1. WHO. The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification. Available at: [https://www.who.int/ipcs/publications/pesticides\\_hazard\\_2009.pdf](https://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_2009.pdf)
2. Greene S.A. *Sittig's Handbook of Pesticides and Agricultural Chemicals*. USA SciTech Publishing, Inc.; 2006.
3. Tomlin C. *The Pesticide Manual, 14<sup>th</sup> ed.* London: British Crop Protection Council (BCPC); 2006.
4. Ware G.W., Whitacre D.M. *Pesticide Book*. Great Britain: Meister Publishing Co; 2004.
5. Mandic-Rajcevic S., Rubino F.M., Ariano E., Cottica D., Neri S., Colosio C. Environmental and biological monitoring for the identification of main exposure determinants in vineyard mancozeb applicators. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 2018; 28(3): 289–96. <https://doi.org/10.3390/toxics7030037>
6. Rakitskiy V.N., Yudina T.V., Fedorova N.E. Methodical problems of chemical-analytical safety assurance of products grown with the use of dithiocarbamates. *Mezhdunarodnyy nauchno-issledovatel'skiy zhurnal*. 2014; (4–4): 21–2. (in Russian)
7. Safety and Health in Agricultural Field Operations. Department of Industrial Relations Division of Occupational Safety and Health Publications Unit. August 2020. Available at: [https://www.dir.ca.gov/dosh/dosh\\_publications/Ag-Field-Operations.pdf](https://www.dir.ca.gov/dosh/dosh_publications/Ag-Field-Operations.pdf)
8. Rein B.K. National Program Leader. Agri-Industry Systems/Farm Safety. Available at: <https://nasdonline.org/1246/d001050/health-hazards-in-agriculture-an-emerging-issue.html>
9. Pesticides and Human Health Risk Assessment Policies, Processes, and Procedures. Available at: <https://www.extension.purdue.edu/extmedia/ppp/ppp-48.pdf>
10. FAO. Worker exposure models and local risk assessment. Available at: <https://www.fao.org/pesticide-registration-toolkit/registration-tools/assessment-methods/method-detail/ru/c/1187119/>
11. Thouvenin I., Bouneb F., Mercier T. Operator dermal exposure and protection provided by personal protective equipment and working coveralls during mixing/loading, application and sprayer cleaning in vineyards. *Int. J. Occup. Saf. Ergon.* 2017; 23(2): 229–39. <https://doi.org/10.1080/10803548.2016.1195130>
12. Wong H.L., Garthwaite D.G., Ramwell C.T., Brown C.D. Assessment of exposure of professional agricultural operators to pesticides. *Sci. Total Environ.* 2018; 619: 874–82. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.127>
13. Kim K.H., Kabir E., Jahan S.A. Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Sci. Total Environ.* 2017; 575: 525–35. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.009>
14. Marquart J., Brouwer D.H., Gijbbers J.H.J., Links I.H.M., Warren N., Van Hemmen J.J. Determinants of dermal exposure relevant for exposure modeling in regulatory risk assessment. *Ann. Occup. Hyg.* 2003; 47(8): 599–607. <https://doi.org/10.1093/annhyg/meg096>
15. EFSA (European Food Safety Authority). Guidance on the assessment of exposure of operators, workers, residents and bystanders in risk assessment for plant protection products. *EFSA J.* 2014; (12): 3874.