

Ракитский В.Н.¹, Брагина И.В.², Бондарева Л.Г.¹, Федорова Н.Е.¹

Химико-аналитическое обеспечение безопасного применения фунгицида пирафлуметофена в сельскохозяйственной практике

¹ФБУН «Федеральный научный центр гигиены имени Ф.Ф. Эрисмана» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 141014, Мытищи, Россия;

²Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 127994, Москва, Россия

РЕЗЮМЕ

Введение. Выход на рынок Российской Федерации препаратов на основе пирафлуметофена, хорошо зарекомендовавшего себя в мировой сельскохозяйственной практике в качестве эффективного средства подавления грибов, продуцирующих микотоксины, поставил задачу химико-аналитического обеспечения его безопасного применения.

Цель исследования состояла в разработке доступных для широкого применения в аналитических лабораториях методик определения остаточных количеств пирафлуметофена в растительной продукции и объектах окружающей среды (вода, почва, воздух) с последующим использованием результатов при оценке безопасности технологии применения пестицида на зерновых культурах.

Материалы и методы. Для измерений применяли метод высокоеффективной жидкостной хроматографии с диодно-матричным детектором. За основу пробоподготовки была взята классическая схема, заключающаяся в экстракции вещества из растительных образцов и почвы смесью ацетонитрила и воды с последующей очисткой экстракта методом твердофазной экстракции (ТФЭ). Концентрирование пробы воды с одновременной её очисткой выполняли на патронах для ТФЭ. Пробы воздуха рабочей зоны отбирали на бумажные фильтры, пробы атмосферного воздуха – на сорбционные трубы XAD-2.

Результаты. Подобраны оптимальные условия хроматографического разделения пирафлуметофена: колонка с обращённой фазой (C18), подвижная фаза – ацетонитрил: вода (75 : 25 по объёму), изократический режим, длина волны 230 нм. Использована абсолютная калибровка на растворителе. Градуировочная характеристика линейна в диапазоне концентраций 0,05–0,1 мг/мл, коэффициент корреляции – более 0,99. Нижний предел определяемых концентраций соответствует установленным гигиеническим нормативам: в зерне и почве – 0,01 мг/кг, соломе – 0,05 мг/кг, воде – 0,001 мг/л, воздухе рабочей зоны – 0,01 мг/м³, атмосферном воздухе – 0,005 мг/м³.

Ограничения исследования. В исследовании в качестве растительной продукции изучено только зерно колосовых культур (пшеница, ячмень).

Заключение. Разработанные методики использованы для оценки безопасности технологии применения пестицида на зерновых культурах. Остаточные количества действующего вещества в элементах урожая (зерно, солома) озимой пшеницы и ярового ячменя за двухлетний период наблюдения не обнаружены. Лабораторными исследованиями подтверждено удержание вещества в верхних слоях почвы, что ограничивает его попадание в грунтовые воды. Результаты гигиенической оценки технологии наземного опрыскивания полевых культур показали, что риск для работающих является допустимым.

Ключевые слова: пирафлуметофон; зерновые культуры; почва; вода; воздух; метод определения; высокоеффективная жидкостная хроматография; ультрафиолетовый детектор на диодной матрице

Соблюдение этических стандартов. Исследование не требует представления заключения комитета по биомедицинской этике или иных документов.

Для цитирования: Ракитский В.Н., Брагина И.В., Бондарева Л.Г., Федорова Н.Е. Химико-аналитическое обеспечение безопасного применения фунгицида пирафлуметофена в сельскохозяйственной практике. *Гигиена и санитария*. 2024; 103(12): 1532–1537. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2024-103-12-1532-1537> <https://elibrary.ru/tccxnx>

Для корреспонденции: Федорова Наталья Евгеньевна, e-mail: analyt1@yandex.ru

Участие авторов: Ракитский В.Н. – концепция и дизайн исследования; Брагина И.В. – концепция и дизайн исследования; Фёдорова Н.Е. – концепция и дизайн исследования, сбор и обработка материала, написание текста, редактирование; Бондарева Л.Г. – сбор и обработка материала, написание текста, редактирование. **Все соавторы** – утверждение окончательного варианта статьи, ответственность за целостность всех частей статьи.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии явных и потенциальных конфликтов интересов в связи с публикацией данной статьи.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Поступила: 04.11.2024 / Принята к печати: 03.12.2024 / Опубликована: 28.12.2024

Valery N. Rakitskiy¹, Irina V. Bragina², Lydia G. Bondareva¹, Nataliia E. Fedorova¹

Chemical and analytical support for the safe use of the fungicide pidiflumetofen in agricultural practice

¹Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman, Mytishchi, 141014, Russian Federation;

²Federal Service for Supervision of Consumer Rights Protection and Human Welfare, 117105, Moscow, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. The launch of chemical compositions based on pydiflumetofen, which has already proven itself in global agricultural practice as an effective means of suppressing mycotoxin-producing fungi, on the Russian market has set the task of chemical and analytical support for its safe use.

The aim of the study was to develop methods for determining residual amounts of pydiflumetofen in plant products and environmental objects (water, soil, air), which would be available for wide implementation in analytical laboratories, with subsequent use to assess the safety of pesticide application technology on grain crops.

Materials and methods. High-performance liquid chromatography with a diode array detector was used for measurements. The sample preparation was based on the classical scheme, which consists of extracting the substance from plant samples and soil with a mixture of acetonitrile and water, followed by purification of the extract using solid-phase extraction (SPE). Concentration of the water sample with its simultaneous purification was performed on SPE cartridges. Sampling of air from the working area was performed using paper filters, and atmospheric air was sampled using XAD-2 sorption tubes.

Results. The optimal conditions for the chromatographic separation of pydiflumetofen were selected: a column with a reversed phase (C18), the mobile phase is acetonitrile: water (75:25, by volume), the mode is isocratic, the wavelength is 230 nm. Absolute calibration on a solvent was used. The calibration characteristic

is linear in the concentration range of 0.05–0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$, the correlation coefficient is more than 0.99. The lower limit of the detectable concentrations (in grain and soil 0.01 mg/kg , straw – 0.05 mg/kg , water – 0.001 mg/L , air of the working area – 0.01 mg/m^3 , atmospheric air – 0.005 mg/m^3) corresponds to the established hygienic standards.

Limitations. In the study, only cereal grains (wheat, barley) were considered as plant products.

Conclusion. The developed methods were used to assess the safety of the pesticide application technology on grain crops. No residual amounts of the active substance were detected in the elements of the crop (grain, straw) of winter wheat and spring barley over a two-year observation period. Laboratory studies have confirmed the substance to be retained in the upper layers of soil, which limits its penetration into groundwater. The results of the hygienic assessment of the technology of ground spraying of field crops showed the risk to workers to be acceptable.

Keywords: pydiflumetofen; grain crops; soil; water; air; determination method; high-performance liquid chromatography; ultraviolet detector on a diode matrix

Compliance with ethical standards. The study does not require a biomedical ethics committee opinion.

For citation: Rakitskiy V.N., Bragina I.V., Bondareva L.G., Fedorova N.E. Chemical and analytical support for the safe use of the fungicide pidiflumetofen in agricultural practice. *Gigiena i Sanitariya / Hygiene and Sanitation, Russian journal*. 2024; 103(12): 1532–1537. <https://doi.org/10.47470/0016-9900-2024-103-12-1532-1537> <https://elibrary.ru/tccnxn> (In Russ.)

For correspondence: Natalia E. Fedorova, e-mail: analyt1@yandex.ru

Contribution: Rakitskiy V.N. — concept and design of the study; Bragina I.V. — concept and design of the study; Bondareva L.G. — collection and processing of material, writing the text, editing; Fedorova N.E. — concept and design of the study, collection and processing of material, writing the text, editing. All authors are responsible for the integrity of all parts of the manuscript and approval of the manuscript final version.

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

Acknowledgement. The study had no sponsorship.

Received: November 4, 2024 / Accepted: December 3, 2024 / Published: December 28, 2024

Введение

Мелкозерновые злаки, к которым относится и пшеница, являются ключевыми компонентами продовольствия для населения и кормовой базы для животных во всём мире. Пшеница занимает второе место в мировом производстве после кукурузы – более 750 млн тонн [1]. Урожайность и качество злаков имеют первостепенное значение для питания растущего населения планеты [2]. В последнее десятилетие наблюдается значительное сокращение сельскохозяйственного производства и снижение качества продукции, которое вызвано преимущественно распространением фитопатогенных грибов (ФПГ) и продуктов их метаболизма – микотоксинов. В мировом масштабе ФПГ – это серьёзная угроза для урожайности сельскохозяйственных культур [3]. Royal DSM опубликовала результаты своего последнего ежегодного исследования по микотоксинам. Согласно отчёту, который содержит подробную информацию о наличии загрязняющих веществ грибковых метаболитов в кормовых культурах и потенциальных рисках для сельскохозяйственных животных, средний уровень риска в мире составляет 62%. На региональной основе расчётные уровни риска варьировались от умеренных (44%) во всей Европе до высоких (79%) в Азии [4]. При этом только в зерновых культурах выявлено 49 видов микотоксинов и метаболитов на образец [4].

Инфекции растений, вызванные грибами, бактериями, вирусами и нематодами, в значительной степени повреждают культуры, снижая количество и качество продукции, и даже уничтожают урожай полностью. Каждый год эти потери представляют опасность для обеспечения мирового продовольствия [1, 2]. К тому же патогены, распространённые в поле или развивающиеся во время хранения после сбора урожая, могут быть вредны для животных и человека, особенно если при этом в пищевых продуктах или вокруг них (например, на упаковке) вырабатываются токсины [2].

В последние десятилетия микотоксины стали причиной многих эпидемий, поражающих людей, растения и животных [3]. Эта проблема усугубляется растущей устойчивостью патогенных организмов к противогрибковым препаратам. Когда грибы подвергаются воздействию фунгицидов в окружающей среде, с течением времени развивается их устойчивость [5]. Например, грибковые поражения, такие как *Aspergillus fumigatus*, развиваются новые устойчивые формы, в то время как появляющиеся виды грибов (*Candida auris*, *Trichophyton indotinea*) демонстрируют профили устойчивости к противогрибковым препаратам [3, 6]. Для каждого микотоксина есть свои показатели рекомендуемого порога риска. В целом содержание микотоксина в зерне должно быть минимальным, а в продуктах переработки, особенно для детского питания, – ниже предела обнаружения.

Фузариоз колоса (FHB) – основной фактор, влияющий на урожайность и качество мелкозерновых злаков, в том числе и пшеницы, которая является наиболее восприимчивым видом-хозяином [7]. Недавние публикации подчеркнули эффективность нового фунгицида пидифлуметофена класса ингибиторов сукцинатдегидрогеназы – как индивидуально, так и в сочетании с пропиконазолом, обладающим хорошей активностью против FHB и значительно улучшающим борьбу с пятнистостью листьев, в том числе септориозом [7, 8].

С момента выпуска в 2017 г. пидифлуметофон был зарегистрирован во многих странах мира [9]. Планируемая регистрация на территории Российской Федерации препаратов, содержащих пидифлуметофон, поставила задачу химико-аналитического обеспечения безопасного применения фунгицида на зерновых культурах.

Обзор международного опыта определения пидифлуметофена в растительных матрицах и почве показал, что преимущественное распространение получила тандемная жидкостная масс-спектрометрия высокого разрешения в сочетании с пробоподготовкой QuEChERS. Данный методический подход использован для экспериментального определения остаточного содержания пидифлуметофена в опытах на рисовых полях [9], в колосьях пшеницы во время цветения и сбора урожая [10], в плодовоовощной продукции (помидоры, огурцы, яблоки, виноград, картофель, арбузы и бананы) [11, 12], винограде, картофеле, пшенице, молоке, свинине и яйцах [13], в образцах почвы [14–16]. Лабораторное оборудование, используемое в анализе, очень дорого с точки зрения приобретения и обслуживания. Оно не получило широкого распространения в практической службе, а серийные российские аналоги отсутствуют.

Цель настоящего исследования состояла в разработке доступных для широкого использования в аналитических лабораториях методик определения уровней пидифлуметофена в растительной продукции и объектах окружающей среды (вода, почва, воздух) с последующим использованием полученных результатов при оценке безопасности технологии применения пестицида на зерновых культурах.

Материалы и методы

Объекты исследования: зерно, зелёная масса и солома озимой пшеницы, ярового ячменя, выращенные в различных почвенно-климатических зонах Российской Федерации; вода открытых источников хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования; образцы почвы различного состава и свойств (дерново-подзолистая, чернозём типичный, светло-каштановые почвы различного механического состава).

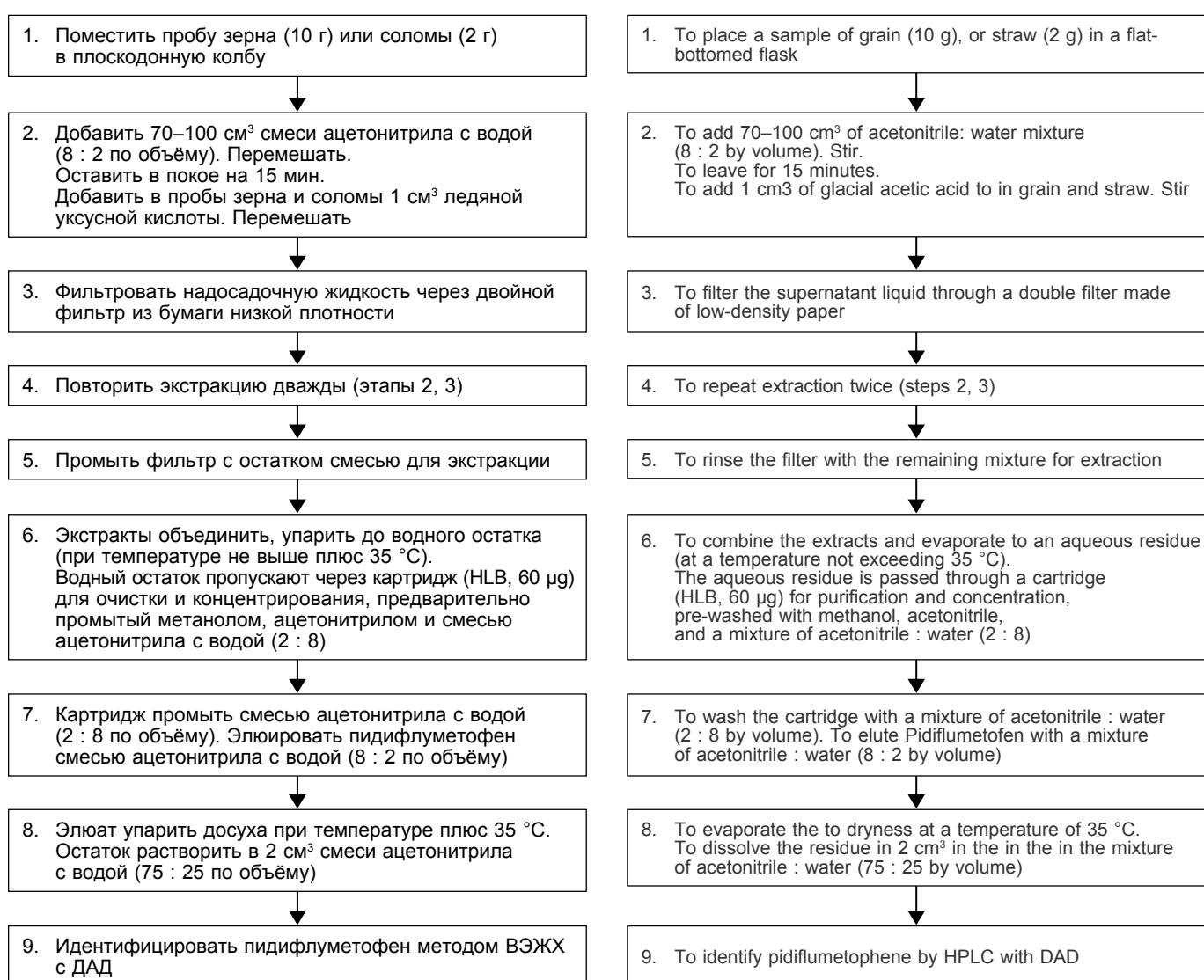


Рис. 1. Схема пробоподготовки образцов зерна, зелёной массы и соломы для определения остаточных количеств пидифлуметофена.

Fig. 1. Chart for the sample preparation of grain, green mass, and straw samples for determination of residual quantities of pydiflumetofen.

Отбор проб растительной продукции выполнен в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов»¹. Отобранные пробы растительного сырья хранили при температуре плюс 4 ± 2 °C не более недели. Для длительного хранения образцы замораживали и хранили при температуре не выше минус 18 °C. Пробы почвы доводили до суховоздушного состояния и хранили в защищённом от света и влаги помещении.

При разработке методики определения уровней содержания вещества в растительной продукции (зерно, солома) и почве за основу была взята классическая схема пробоподготовки, которая предполагает экстракцию вещества из образцов растительной продукции и почвы смесью ацетонитрила и воды с последующей очисткой экстракта методом твердофазной экстракции с применением сорбента, обладающего лиофильно-гидрофильными свойствами (рис. 1).

Подготовка пробы воды заключалась в её концентрировании путём пропускания 200 см³ водного образца с добави-

ленным метанолом (1 см³) через патрон (картридж) для ТФЭ, предварительно последовательно промытый 1 см³ метанолом, 1 см³ ацетонитрила, затем трижды 1 см³ смеси ацетонитрила с водой (2 : 8 по объёму). Процедуру выполняли с использованием вакуума. После пропускания пробы картридж четырёх раз промывали 1 см³ смеси ацетонитрила с водой (2 : 8). Пидифлуметофен элюировали с картриджа ацетонитрилом, два раза по 1 см³. Элюат собирали в круглодонную колбу. Упаривали на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше плюс 35 °C до влажного остатка. Остаток в круглодонной колбе растворяли в 2 см³ смеси ацетонитрила с водой (в соотношении 8 : 2), фильтровали через мембранный фильтр.

Концентрирование вещества из воздуха осуществляли на бумажные фильтры высокой плотности «синяя лента» (воздух рабочей зоны) и на пробоотборные трубы, заполненные пористым полимерным сорбентом на основе XAD-2 (атмосферный воздух). Экстракцию с фильтров и трубок проводили ацетоном (дважды по 25 см³), помещая образец в ультразвуковую ванну. Растворитель упаривали на ротационном вакуумном испарителе, остаток растворяли в 2 см³ смеси ацетонитрила с водой (75 : 25 по объёму), перед хроматографированием фильтровали через мембранный фильтр.

Для измерения концентраций пидифлуметофена в растворах использован жидкостный хроматограф Agilent 1260

¹ Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов (№ 2051–79 от 21.08.1979 г.).

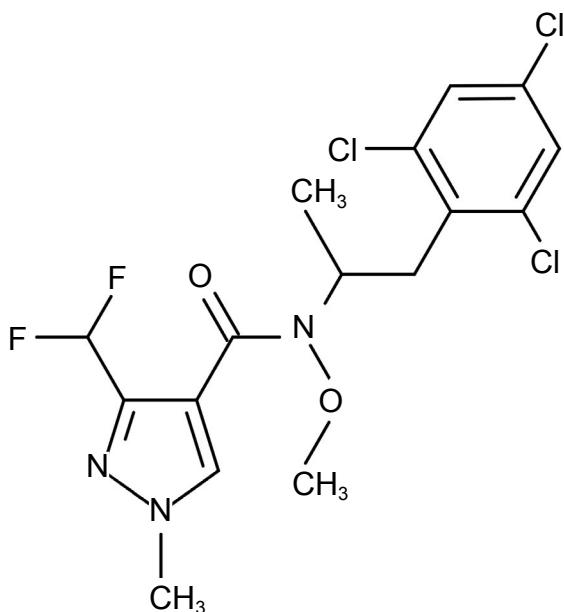


Рис. 2. Структурная формула пиdifлуметофена.

Fig. 2. Structural formula of pydiflumetofen.

фирмы Agilent Technologies с диодно-матричным детектором, стальной колонкой (250 × 4,6 мм), содержащей ZORBAX Eclipse XDB-C18, зернение 5 мкм. Подвижная фаза: ацетонитрил – вода (75 : 25 по объёму) в изократическом режиме элюирования. Хроматографируемый объём 20 мм³. Скорость потока элюента 1 см³/мин.

В работе использован аналитический стандарт пиdifлуметофена с содержанием основного компонента более 98%. Были приготовлены исходный и основной стандартные растворы вещества в ацетонитриле с концентрацией 100 и 10 мкг/см³, последовательным разбавлением получали рабочие растворы для калибровки, содержащие вещество в диапазоне концентраций 0,05–1 мкг/см³.

Применяемые растворители и реагенты включали ацетонитрил, метанол, ацетон, воду, уксусную кислоту высокой степени очистки (для хроматографии). Взвешивали образцы на весах лабораторных аналитических Precisa серии XT-120. Очистку экстракта методом ТФЭ выполняли на патронах OASIS HLB 60 μ с (Waters) с применением системы для ТФЭ (манифолд) в комплекте с вакуумным насосом. Для упаривания образцов использовали ротационный вакуумный испаритель BÜCHI ROTOVAPOR R-200 (Швейцария), для экстракции – орбитальный шейкер OS-10 (Латвия) и ультразвуковую ванну с рабочей частотой DVS 460T/H. Экстракты фильтровали через бумагу фильтровальную лабораторную по ГОСТ 12026, а также фильтры мембранные для фильтрации проб с помощью шприца, размер пор 0,45 и 0,2 мкм, мембрана гидрофильная (PTFE). Для отбора проб атмосферного воздуха использовали трубы двухсекционные (длина 100 мм, внутренний диаметр 8 мм), заполненные пористым сорбентом на основе сополимера стирола и дивинилбензола, покрытым XAD-2, 100 мг сорбента во фронтальной секции, 50 мг – в задней.

Математико-статистическую обработку данных проводили общепринятыми методами вариационной статистики, корреляционно-регрессионного анализа с использованием прикладных программ пакета Microsoft Excel 2013.

Результаты

Химическое название пиdifлуметофена – 3-(дифлуметил)-N-метокси-1-метил-N-(1-метил-2-(2,4,6-трихлорфенил)етил)-1H-пиразол-4-карбоксамид. Структурная формула представлена на рис. 2.

Химическое вещество характеризуется низким давлением паров (менее $1,84 \cdot 10^{-4}$ мПа при 25 °C), слабой растворимостью в воде (1,5 мг/л при 25 °C и pH 7,0), хорошо растворимо в органических растворителях (ацетон, этилацетат, метанол и др.), коэффициент распределения в системе «н-октанол – вода» ($K_{ow} \log P$) равен 3,8. Вещество стабильно к гидролизу, нечувствительно к изменению pH [17].

Физико-химические свойства пиdifлуметофена, спектр поглощения в ультрафиолетовой области позволяют использовать ультрафиолетовый детектор на диодной матрице для его идентификации. Максимальное поглощение отмечено при длине волны 230 нм [16], которая и была принята за рабочую.

В качестве подвижной фазы применяли смесь ацетонитрила с водой, объёмное соотношение которых было оптимизировано использованием градуировочного раствора с концентрацией 1 мкг/см³. При скорости потока элюента 1 см³/мин чёткий симметричный пик пиdifлуметофена формируется при составе подвижной фазы «ацетонитрил – вода» в объёмном соотношении 75 : 25.

Для оценки эффекта матрицы использовали приём сопоставления градуировочных характеристик, построенных на основе анализа градуировочных растворов на растворителе и соответствующей матрице. Для приготовления градуировочных растворов на матрице в экстракты холостых (неконтаминированных) образцов соответствующего материала (зерно, солома, почва) вносили необходимые аликвоты раствора аналитического стандарта пиdifлуметофена с концентрацией 10 мкг/см³, получая ряд градуировочных растворов на матрице. Калибровочные характеристики были построены методом корреляционного анализа в диапазоне концентраций 0,05–1 мкг/см³ и имели вид: по оси абсцисс – концентрация вещества (X , мкг/см³), по оси ординат – площадь пика, соответствующая концентрации (Y , единицы абсорбции). Оценивался коэффициент корреляции линейной регрессии, который во всех вариантах калибровки был выше 0,99. Матричный эффект рассчитывали на основе разницы в наклоне калибровочных кривых, построенных на матрице и растворителе. Результаты обработки данных показывали, что эффект матрицы незначим (от 3,9 до 7,7%), что позволяет для количественных расчётов использовать абсолютную калибровку на растворителе.

Концентрация пиdifлуметофена в приготовленных матричных растворах, соответствующая сигналу, дающему отношение «сигнал – шум», близкое к 10, рассматривалась как нижний предел количественного определения метода. Нижний предел количественного определения был скорректирован на основе данных о валидации метода и принят на уровне нижнего валидированного уровня.

Валидация метода выполнялась на образцах воды, почвы, зерна с внесением пиdifлуметофена в четырёх точках по диапазону линейности градуировочной характеристики и на уровне, превышающем в 50 раз верхнюю границу калибровки, для оценки возможности разбавления образца. Целью было расширение диапазона измеряемых концентраций: для воды в диапазоне концентраций от 0,0005 до 0,01 мг/дм³, плюс 5 мг/дм³; для зерна и почвы – от 0,01 до 0,2 мг/кг, плюс 10 мг/кг; для соломы – от 0,05 до 1 мг/кг, плюс 50 мг/кг.

Полнота определения пиdifлуметофена в модельных образцах с внесением действующего вещества составила 90,5–96,2% для воды, 89,7–93% для зерна пшеницы, 78,1–86,5% для соломы, 90,6–95,6% для почвы. Среднее квадратичное отклонение на отдельных уровнях обогащения образцов варьировало в диапазонах: 1,8–6% (вода), 1,3–4,4% (зерно пшеницы), 3,4–6,9% (солома), 2,1–7,3% (почва). Полученные результаты подтверждают, что разработанный метод соответствует критериям точности и воспроизводимости. Сравнение хроматограмм холостых образцов почвы различного состава и механических свойств, зерна пшеницы, ячменя, а также соломы с хроматограммами матричных калибровочных растворов пиdifлуметофена показало, что в холостых образцах отсутствуют пики при времени выхода, близком к пиdifлуметофену, что свидетельствует о достаточной специфичности метода.

При разработке метода измерения концентраций пирафундифлуметофена в воде мы отказались от классической схемы экстракции вещества из водной среды органическим растворителем, ограниченно смешивающимся с водой в пользу твердофазной экстракции на гидрофильно-липофильном сорбенте.

Концентрирование образца позволило повысить чувствительность измерения до 0,0005 мг/дм³ против описанного в литературе способа определения вещества в воде методом ВЭЖХ с УФ-детектором (247 нм) путём прямого ввода в хроматографическую систему 25 мкг отфильтрованного образца, обеспечивающего нижний предел количественного определения 0,02 мг/дм³ [18].

Обсуждение

Рассмотренные методы измерения уровней пирафундифлуметофена применимы для контроля безопасности растительной продукции и объектов окружающей среды при обращении препаратов на основе пирафундифлуметофена на рынке. Действующее вещество пирафундифлуметофен в соответствии с гигиенической классификацией пестицидов по степени опасности² относится к малоопасным соединениям по острой пероральной и дермальной токсичности, раздражающему действию на кожу, аллергности, эмбриотоксичности (4-й класс опасности); к умеренно опасным – по острой ингаляционной токсичности, раздражающему действию на слизистые оболочки глаза, репродуктивности, мутагенности, канцерогенности (3-й класс опасности); к высокоопасным соединениям – по тератогенности (2-й класс опасности). Лимитирующим показателем вредного действия пирафундифлуметофена на организм является общетоксическое действие. По стойкости в почве вещество отнесено к 1-му классу.

Для пирафундифлуметофена в рассматриваемых объектах научно обоснованы следующие гигиенические нормативы, включённые в СанПиН 1.2.3685–21³: ДСД – 0,04 мг/кг м.т., ОДК в почве 0,05 мг/кг, ПДК в воде водоёмов 0,06 мг/дм³, ОБУВ в воздухе рабочей зоны – 1 мг/м³, в атмосферном воздухе – 0,02 мг/дм³.

Разработанные методы позволяют определять пирафундифлуметофен в диапазонах концентраций (вода от 0,0005 до 5 мг/дм³, почва, зерно – от 0,01 до 10 мг/кг, воздух рабочей зоны – от 0,01 до 10 мг/м³, атмосферный воздух – от 0,005 до 0,5 мг/м³), что обеспечивает контроль соответствия установленным гигиеническим нормативам.

Методы использованы для определения динамики остаточных количеств действующего вещества в зерне хлебных злаков (овес, пшеница, яровой ячмень) в трёх почвенно-климатических зонах за двухлетний период наблюдения при однократном применении пирафундифлуметофена в составе смесевого препарата в период вегетации зерновых культур. Пробы отбирались в динамике через 10; 20 дней после обработки (надземная часть растений – зелёная масса), 30 дней после обработки (зелёная масса, зерно, солома), а также по элементам урожая (зерно, солома) через 40 дней после обработки.

По результатам аналитических исследований установлено, что в надземной части (зелёной массе) растений через 10 дней после обработки остаточные количества пирафундифлуметофена находились на уровне от 0,14 до менее 0,053 мг/кг; через 20 дней – менее 0,05 мг/кг. Через 30 дней в надземной части и соломе остаточные количества пирафундифлуметофена находились на уровне менее 0,05 мг/кг, в зерне – менее 0,01 мг/кг. В элементах урожая через 40 дней после обработки остаточных количеств пирафундифлуметофена не обнаружено (при нижнем пределе количественного определения в соломе 0,05 мг/кг, в зерне – 0,01 мг/кг).

Уровень остатков пестицида зависит от скорости его разложения, на которую влияют различные факторы: мест-

ный климат, почвенные условия, тип культуры и характеристики пестицида [19–21]. Обнаруженные низкие уровни пирафундифлуметофена в соломе согласуются с литературными данными – результатами определения действующего вещества в рисовой соломе [9]. Рассеивание пестицида тесно связано с его природой, количеством осадков и температурой [22, 23]. Установлено, что в рисовой соломе (надземная часть растений риса) период полураспада пирафундифлуметофена отрицательно коррелирует с общим количеством осадков (r в диапазоне от –0,9133 до –0,4712) и средней температурой (r в диапазоне от –0,9959 до –0,9676). Эти сильные корреляции указывают на то, что пирафундифлуметофен достаточно легко смыывается дождями.

Лабораторными исследованиями по изучению водномиграционного показателя вредности показано отсутствие вещества в водных образцах за двухмесячный период наблюдения. Пирафундифлуметофен остаётся в верхних слоях почвы, что ограничивает его попадание в грунтовые воды. Тем не менее с учётом высокой стойкости вещества в почве нельзя исключить его поглощения корнями растений с последующей контаминацией продукции, что требует повышенного внимания к культурам в севообороте. В открытых литературных источниках представлены результаты лабораторных исследований гидролитических и деградационных свойств пирафундифлуметофена на четырёх различных типах почв для оценки его воздействия на водную и почвенную среду [24]. Также было изучено влияние физико-химических свойств почвы и внешних условий окружающей среды на его разложение. В экспериментах показано, что скорость гидролиза пирафундифлуметофена снижается с увеличением концентрации независимо от начальной концентрации. Кроме того, повышение температуры значительно увеличивает скорость гидролиза, при этом в нейтральных условиях скорость разложения выше, чем в кислых и щелочных. Стерилизация значительно снижала скорость разложения препарата в почве и увеличивала период полураспада, что подтвердило основную роль микроорганизмов в его деградации. Поэтому при использовании пирафундифлуметофена в сельскохозяйственном производстве авторы рекомендуют учитывать характеристики водоёмов, почвы и факторы окружающей среды и таким образом сводить к минимуму выбросы и воздействие на окружающую среду.

Определение экспозиционных уровней пирафундифлуметофена в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе, смывах с кожных покровов работающих, в также в воздушных сносях (седиментационные пробы) в натурных условиях применения пестицидного препарата на полевых культурах показало отсутствие загрязнения анализируемых объектов. Рассчитанный в соответствии с методическими указаниями⁴ риск воздействия пестицида на работающих признан допустимым.

Заключение

Представленные в работе подходы к определению пирафундифлуметофена положены в основу ряда методических указаний по контролю вещества в воде и почве⁵, воздухе рабочей зоны и атмосферном воздухе городских и сельских поселений⁶, в зерне зерновых колосовых⁷ культур. Методы прошли метрологическую аттестацию, включены в Единый информационный фонд по обеспечению Единства измерений

⁴ МУ 1.2.3017–12. Методические указания «Оценка риска воздействия пестицидов на работающих».

⁵ МУК 4.1.3643–20. Определение остаточных количеств пирафундифлуметофена в воде и почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

⁶ МУК 4.1.3618–20. Измерение концентраций пирафундифлуметофена в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе населённых мест и смывах с кожных покровов операторов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

⁷ МУК 4.1.3938–23. Определение остаточных количеств пирафундифлуметофена в зерне зерновых колосовых культур, плодовых косточковых (персик), лука, капусте и моркови методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

² МР № 2001/26 от 16.04.2001 г. «Гигиеническая классификация пестицидов по степени опасности».

³ СанПиН 1.2.3685–21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания» от 28.01.2021 г.

Российской Федерации. Диапазоны измеряемых концентраций соответствуют установленным гигиеническим нормативам согласно СанПиН 1.2.3685–21. Методики апробированы при определении уровней пидифлуметофена в растительной продукции и воздушной среде в реальных технологиях сельскохозяйственного применения, показали хорошую воспроизводимость и работоспособность, не требуют дорогостоящего оборудования и специальной подготовки операторов, доступны для широкого внедрения в деятельность организаций Роспотребнадзора.

Представленные в открытых информационных источниках сведения, несмотря на свою ограниченность, свидетельствуют о необходимости дополнительных химико-аналитических исследований для расширения объема данных обо всех потенциальных средах контаминации. Это позволит выполнить полноценную оценку риска для здоровья населения, связанного с обращением на рынке пестицидов на основе пидифлуметофена при широком спектре заявляемых сельскохозяйственных культур.

Литература (п.п. 1–17, 19–21, 23, 24 см. References)

18. Кузовкова А.А., Иващенко Л.С. Способ определения нового фунгицида пидифлуметофена в воде. В кн.: «Сахаровские чтения 2019 года: Экологические проблемы XXI века». Материалы 19-й международной научной конференции, том 3. Минск; 2019: 54–7. <https://elibrary.ru/youetk>
19. Thambugala K.M., Daranagama D.A., Phillips A.J.L., Kannangara S.D., Promputtha I. Fungi vs. fungi in biocontrol: an overview of fungal antagonists applied against fungal plant pathogens. *Front. Cell. Infect. Microbiol.* 2020; 10: 604923. <https://doi.org/10.3389/fcimb.2020.604923>
20. Islam T., Haque M.A., Barai H.R., Iftiqar A., Kim J.J. Antibiotic resistance in plant pathogenic bacteria: recent data and environmental impact of unchecked use and the potential of biocontrol agents as an eco-friendly alternative. *Plants*. 2024; 13(8): 1135. <https://doi.org/10.3390/plants13081135>
21. Hui S.T., Gifford H., Rhodes J. Emerging antifungal resistance in fungal pathogens. *Curr. Clin. Microbiol. Rep.* 2024; 11(2): 43–50. <https://doi.org/10.1007/s40588-024-00219-8>
22. Крупенько Н.А. Физико-химические свойства фунгицидов, применяемых для защиты зерновых культур от болезней в Беларусь. *Вестник защиты растений*. 2023; 106(2): 93–9. <https://doi.org/10.31993/2308-6459-2023-106-2-15781>

References

1. Thambugala K.M., Daranagama D.A., Phillips A.J.L., Kannangara S.D., Promputtha I. Fungi vs. fungi in biocontrol: an overview of fungal antagonists applied against fungal plant pathogens. *Front. Cell. Infect. Microbiol.* 2020; 10: 604923. <https://doi.org/10.3389/fcimb.2020.604923>
2. Islam T., Haque M.A., Barai H.R., Iftiqar A., Kim J.J. Antibiotic resistance in plant pathogenic bacteria: recent data and environmental impact of unchecked use and the potential of biocontrol agents as an eco-friendly alternative. *Plants*. 2024; 13(8): 1135. <https://doi.org/10.3390/plants13081135>
3. Hui S.T., Gifford H., Rhodes J. Emerging antifungal resistance in fungal pathogens. *Curr. Clin. Microbiol. Rep.* 2024; 11(2): 43–50. <https://doi.org/10.1007/s40588-024-00219-8>
4. World Mycotoxin Survey. The Global Threat; 2024. Available at: <https://feedplanetmagazine.com/blog/dsm-publishes-results-of-annual-mycotoxin-survey-1710>
5. Glynn N.C., Hare M.C., Parry D.W., Edwards S.G. Phylogenetic analysis of EF-1 alpha gene sequences from isolates of *Microdochium nivale* leads to elevation of varieties *majus* and *nivale* to species status. *Mycol. Res.* 2005; 109(Pt. 8): 872–80. <https://doi.org/10.1017/S0953756205003370>
6. Parry D.W., Jenkinson P., McLeod L. Fusarium Ear Blight (Scab) in Small-Grain Cereals – A Review. *Plant. Pathol.* 1995; 44(2): 207–38. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3059.1995.tb02773>
7. Leonard K.J., Bushnell W.R. *Fusarium Head Blight of Wheat and Barley*. St. Paul, MN: The American Phytopathological Society; 2003.
8. European Food Safety Authority (EFSA). Updated peer review of the pesticide risk assessment of the active substance pydiflumetofen. *EFSA J.* 2024; 22(1): e8559. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2024.8559>
9. Bian C., Luo J., Gao M., Shi X., Li Y., Li B., et al. Pydiflumetofen in paddy field environments: its dissipation dynamics and dietary risk. *Microchem. J.* 2021; 170(4): 106709. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106709>
10. Wu Q., Chen H., Li D., Zhang W., Yang H., Zhuang Y. Degradation dynamics and residue analysis of pydiflumetofen in wheat by ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Plant. Prot.* 2021; 47: 164–8. <https://doi.org/10.16688/j.zwzh.2019716>
11. Liu S., Wang Z., Li C., Wang Y., Zhong J., Shi H., et al. Determination of pydiflumetofen in seven kinds of plant-derived foods based on QuEChERS – liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Agrochemicals*. 2021; 60: 500–3. <https://doi.org/10.16820/j.cnki.1006-0413.2021.07.008>
12. Zhang F., Zhang Y., Yue Y., Han B. Residue analysis and dietary risk assessment of pydiflumetofen and difenoconazole in banana. *Chin. J. Trop. Crops.* 2021; 42: 1448–54. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-2561.2021.05.034>
13. Rong L., Wu X., Xu J., Dong F., Liu X., Zheng Y. Determination of pydiflumetofen residues in some foods of plant and animal origin by QuEChERS extraction combined with ultra performance liquid chromatography–tandem mass. *Food Anal. Methods*. 2018; 11(7): 2682–91. <https://doi.org/10.1007/s12161-018-1178-1>
14. Kong S., Kong X., Zhang Y., Wu W., Tian F., Kong D., et al. Determination of the residual pydiflumetofen in soil. *Chin. J. Anal. Lab.* 2019; 38: 1228–32. <https://doi.org/10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2018.102907>
15. Wu X., Dong F., Xu J., Liu X., Wu X., Zheng Y. Enantioselective separation and dissipation of pydiflumetofen enantiomers in grape and soil by supercritical fluid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Sep. Sci.* 2020; 43(11): 2217–27. <https://doi.org/10.1002/jssc.201901332>
16. Wang Z., Liu S., Zhao X., Tian B., Sun X., Zhang J., et al. Enantioseparation and stereoselective dissipation of the novel chiral fungicide pydiflumetofen by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2021; 207: 111221. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111221>
17. PPDB. Pesticide Properties Date Base. Available at: <https://sitem.herts.ac.uk/auer/ppdb/en/Reports/3086.htm>
18. Кузовкова А., Иващенко Л. Детерминация методом нового фунгицида пидифлуметофена в воде. В: «Сахаровские чтения 2019: Экологические проблемы XXI века». Материалы 19-й международной научной конференции, том 3. Минск; 2019: 54–7. <https://elibrary.ru/youetk> (in Russian)
19. Farha W., Abd El-Aty A.M., Rahman M.M., Shin H.C., Shim J.H. An overview on common aspects influencing the dissipation pattern of pesticides: a review. *Environ. Monit. Assess.* 2016; 188(12): 693. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5709-1>
20. Delcour I., Spanoghe P., Uyttendaele M. Literature review: Impact of climate change on pesticide use. *Food Res. Int.* 2015; 68: 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.09.030>
21. Yang X.B., Ying G.G., Peng P.A., Wang L.I., Zhao J.L., Zhang L.J., et al. Influence of biochars on plant uptake and dissipation of two pesticides in an agricultural soil. *J. Agric. Food Chem.* 2010; 58(13): 7915–21. <https://doi.org/10.1021/jf1011352>
22. Krupenko N. Physical-chemical properties of fungicides applied for protection of cereals against diseases in Belarus. *Vestnik zashchity rastenii*. 2023; 106(2): 93–9. <https://doi.org/10.31993/2308-6459-2023-106-2-15781> (in Russian)
23. Liu Q., Liu Y., Dong F., Sallach J.B., Wu X., Liu X., et al. Uptake kinetics and accumulation of pesticides in wheat (*Triticum aestivum* L.): Impact of chemical and plant properties. *Environ. Pollut.* 2021; 275: 116637. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116637>
24. Shi X., Xie G., Zhang W. Assessment of the hydrolysis of pydiflumetofen and its degradation characteristics in agricultural soils. *Molecules*. 2023; 28(11): 4282. <https://doi.org/10.3390/molecules28114282>

Сведения об авторах

Ракитский Валерий Николаевич, доктор мед. наук, профессор, академик РАН, научный руководитель института гигиены, токсикологии пестицидов и химической безопасности ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, Мытищи, Россия. E-mail: vtox@yandex.ru

Брагина Ирина Викторовна, доктор мед. наук, зам. руководителя Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 127994, Москва, Россия. E-mail: bragina_IV@gcen.ru

Федорова Наталья Евгеньевна, доктор биол. наук, гл. науч. сотр. отд. аналитических методов контроля ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, Мытищи, Россия. E-mail: analyt1@yandex.ru

Бондарева Лидия Георгиевна, канд. хим. наук, вед. науч. сотр. отд. аналитических методов контроля ФБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, 141014, Мытищи, Россия. E-mail: lydiabondareva@gmail.com

Information about the authors

Valery N. Rakitskiy, DSc (Medicine), Academician of the RAS, Scientific Director of the Institute of Hygiene, Pesticide Toxicology and Chemical Safety, Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman, Mytishchi, 141014, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-9959-6507> E-mail: vtox@yandex.ru

Irina V. Bragina, DSc (Medicine), Deputy Head of the Federal Service for Supervision of Consumer Rights Protection and Man Wellbeing, Moscow, 117105, Russian Federation, <https://orcid.org/0009-0003-7531-1372> E-mail: bragina_IV@gcen.ru

Nataliia E. Fedorova, DSc (Biology), Chief Researcher, Department of an analytical control methods, Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman, Mytishchi, 141014, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0001-8278-6382> E-mail: analyt1@yandex.ru

Lydia G. Bondareva, PhD (Chemistry), Senior researcher, Department of an analytical control methods, Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman, Mytishchi, 141014, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-1482-6319> E-mail: lydiabondareva@gmail.com