

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ НАКОПЛЕНИЯ БЕНЗОВИНДИФЛУПИРА В КАРТОФЕЛЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ РИСКА ЗДОРОВЬЮ НАСЕЛЕНИЯ

Бондарева Л.Г., Федорова Н.Е.

ФБУН «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана»

Роспотребнадзора

Мытищи, Московская область, Россия

Для определения остаточных количеств бензовиндифлупира в объектах, была разработана методика на основе твердофазной экстракции в сочетании с ВЭЖХ с УФ-детектором. Определен период полувыведения бензовиндифлупира ($t_{1/2}$) в картофеле и в почве - 5,7 и 25,7 суток, соответственно. Выявлены риски острого и хронического воздействия при употреблении в пищу клубней картофеля - 0,11 и 7,54 % соответственно. Установлено, что бензовиндифлупир в клубнях картофеля представляют допустимый риск для здоровья населения.

Ключевые слова: *бензовиндифлупир, картофель, почва, среда обитания населения, оценка риска.*

STUDYING THE PROCESSES OF BENZOVINDIFLUPYR ACCUMULATION IN POTATOES TO ASSESS THE RISK TO POPULATION HEALTH

Bondareva L.G., Fedorova N.E.

FBUN "Federal Scientific Center of Hygiene named after. F.F. Erisman"

Rospotrebnadzor

Mytishchi, Moscow region, Russia

To determine residual amounts of benzovindiflupyr in objects, a technique based on solid-phase extraction in combination with HPLC with a UV detector was developed. The half-life of benzovindiflupyr ($t_{1/2}$) in potatoes and in soil was determined to be 5.7 and 25.7 days, respectively. The risks of acute and chronic exposure when eating potato tubers were identified - 0.11 and 7.54%, respectively. It has been established that benzovindiflupyr in potato tubers poses an acceptable risk to public health.

Key words: *benzovindiflupyr, potato, soil, human habitat, risk assessment.*

Картофель, или паслён клубненосный (лат. *Solanum tuberosum*), – вид многолетних клубненосных травянистых растений из рода Паслён (*Solanum*) семейства Паслёновые (*Solanaceae*). Клубни картофеля являются важным пищевым продуктом. Плоды ядовиты в связи с содержанием в них соланина. С потребительской точки зрения картофель является овощем. Россиянин в

среднем съедает за год около 56,5 кг картофеля, без учета его производных. Для увеличения урожая и его товарного вида применяют в том числе фунгициды. Однако устойчивость к фунгицидам в настоящее время является распространенной проблемой в мировом сельском хозяйстве. Виды грибов обладают высокой репродуктивной способностью и становятся устойчивыми к экзогенным химическим веществам, фунгицидам и особенно более эффективным системным фунгицидам. Возникает эффект резистентности грибов, и тем самым возрастает тенденция к невосприимчивости и к устойчивости имеющимся пестицидам [1].

Бензовиндилупир ($C_{18}H_{15}Cl_2F_2N_3O$) – фунгицид широкого спектра действия, принадлежащий к химическому классу пиразолкарбоксамидов, разработанный компанией Syngenta в 2012 году [2].

Бензовиндифлупир – N-[(1RS, 4SR)-9-(дихлорметилен)-1,2,3,4-тетрагидро-1,4-металнафтален-5-ил]-3-(дифторметил)-1-метилпиразол-4-карбоксамид – сильнодействующий ингибитор фермента сукцинатдегидрогеназы грибов-патогенов. Данный фермент является ключевым этапом в работе цикла Кребса и его подавление приводит к блокированию работы цикла. Это влечет за собой нарушение энергетического клеточного обмена. Используется для защиты кукурузы, сои, картофеля, зерновых, плодовых и овощных культур против широкого спектра микопатогенов.

Целью настоящих исследований являлось – разработать методику определения бензовиндифлупира в картофеле с последующим изучением распределения действующего вещества в клубнях картофеля для оценки риска здоровью населения.

Анализ информационных источников показал, что наиболее распространенной пробоподготовкой является использование системы QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) с детектированием бензовиндифлупира высокоэффективной жидкостной хроматографией с масс-спектрометрическим детектором. Однако, чаще всего это весьма дорогостоящее оборудование. Поэтому перед нами стояла задача разработать методику определения бензовиндифлупира в клубнях картофеля методом ВЭЖХ с ультрафиолетовым детектором.

Экстракцию бензовиндилупира из анализируемых образцов клубней картофеля выполняли смесью ацетонитрила с водой (80:20, по объему), далее проводили очистку и концентрирование на картридже, заполненном сорбционным материалом на основе сополимера N-винилпироллидона и дивинилбензола. Элюирование бензовиндифлупира проводили метанолом. Детектирование бензовиндифлупира проводили с использованием обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектором на диодной матрице.

Установлены следующие метрологические параметры: нижний предел определения – 0,01 мг/кг, диапазон определяемых концентраций: 0,01–0,2 мг/кг – без учета разбавления и при разбавлении в 50 раз: 0,01–10 мг/кг. Количественное определение проводится методом абсолютной калибровки. Диапазон полноты извлечения: 83,71 % - 87,36 % (среднее 85,4 %), среднее квадратичное отклонение – 1,67 % - 4,54 %.

Определение содержания бензовиндифлупира в почве проводили в соответствии с методическими указаниями МУК 4.1.3497-17 «Определение остаточных количеств бензовиндифлупира в воде, почве, зерне и соломе хлебных злаков методом высокоэффективной жидкостной хроматографии».

Условия применения препарата, содержащего бензовиндифлупир – однократная предварительная обработка борозд до посадки картофеля. Расход рабочей жидкости – 200 л/га с рекомендуемой нормой расхода по препарату 1,5 кг/га. Расход по действующему веществу – 225 г/га.

Исследовались образцы картофеля, отобранные при появлении зеленых ростков картофеля (через 25 дней после обработки) и через определенный промежуток времени, начиная от завязи клубней (через 45 дней после обработки) и через 121 день после обработки препаратом – урожай. В день обработки анализировалось содержание бензовиндифлупира в почве (слой 0-15 см от поверхности), в которую в последствии был высажен картофель. Образцы почвы отбирались одновременно с отборами образцов зеленой массы и клубней картофеля. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения бензовиндифлупира в образцах почвы и картофеля.

№	Образец	Сроки отбора	Содержание бензовиндифлупира, мг/кг
1	Почва	В день обработки	0,0883 ± 0,0121
2	Почва	Через 25 дней после обработки	0,0594 ± 0,0192
3	Зеленая масса		0,0437 ± 0,0167
4	Почва	Через 45 дней после обработки	0,0287 ± 0,0097
5	Клубни картофеля		0,0359 ± 0,0122
6	Почва	Через 120 дней после обработки	0,0193 ± 0,0099
7	Клубни картофеля (урожай)		0,0098 ± 0,0028

В соответствии с представленными данными, содержание бензовиндифлупира в почве закономерно уменьшается. Основными причинами этого может быть, деградация почвенными микроорганизмами и вымывание действующего вещества из поверхностного слоя в более низкие слои почвы.

Содержание бензовиндифлупира в клубнях картофеля также уменьшается. На наш взгляд, это связано прежде всего с разбавлением непосредственно телом самого клубня, так как происходит существенное увеличение массы клубня с 5-10 г до 100-150 г, в среднем.

Динамику деградации бензовиндифлупира в картофеле и почве оценивали по кинетическому уравнению первого порядка и рассчитывали следующим образом:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 0,693 / k, \text{ где}$$

C_t – остаточная концентрация (мг/кг) бензовиндифлупира в картофеле или почве в момент времени t ;

C_0 – начальная концентрация (мг/кг) бензовиндифлупира в картофеле или почве после внесения;

k – константа скорости деградации (для исследуемой системы = 2 [2, 3];

t – время после введения бензовиндифлупира;

$t_{1/2}$ – период полувыведения бензовиндифлупира.

В таблице 2 приведены уравнения динамики деградации, коэффициент корреляции и период полувыведения бензовиндифлупира в почве и картофеле

Таблица 2. Уравнение динамики деградации, коэффициент корреляции и период полувыведения бензовиндифлупира в картофеле и почве.

Матрица	Уравнение динамики деградации	Коэффициент корреляции	Период полувыведения
Почва	$C_t = 21,502 \cdot 10^{-0.121t}$	0,978	5,7
Картофель	$C_t = 0,495 \cdot 10^{-0.027t}$	0,962	25,7

В 2018 году на совместном совещании ФАО/ВОЗ по остаткам пестицидов (JMPR) было декларировано следующее: «Целью оценки потребительского риска является определение того, не представляют ли остатки пестицидов в сельскохозяйственной продукции (и питьевой воде) неприемлемого риска для потребителей в результате применения, разрешенного в соответствии с местными условиями использования» [3]. В связи с этим, весьма актуально установить индекса острой опасности и коэффициента риска, с последующим заключением о потенциальной опасности употребления в пищу картофеля, после использования препарата, содержащего бензовиндифлупир.

Согласно публикациям [2, 4, 5] NOAEL составляет 100 частей на миллион (эквивалентно 8,2 мг/кг массы тела в день), исходя из снижения прибавки массы тела при 750 частей на миллион (58,8 мг/кг массы тела в день). По расчетам, острая референтная доза (ARfD) бензовиндифлупира составила 0,1 мг/кг массы тела (European Commission, 2020), национальная

оценка краткосрочного потребления (NESTI) - 0,01104 мг, а соотношение NESTI к ARfD составило 0,11%.

Результаты оценки показали, что значение индекса острой опасности (аНІ) составило 0,11%, что меньше 1, а значение коэффициента риска (RQ) — 7,54%, что свидетельствует о том, что содержание бензовиндифлупира в клубнях картофеля не представляет риска для здоровья населения.

Список литературы

1. Deising, H.B. Mechanisms and significance of fungicide resistance / H.B. Deising, S. Reimann, S.F. Pascholati // Braz J Microbiol. – 2008. – 39(2). – P.286–295.

2. Zarn, J. Benzovindiflupyr/ J. Zarn, A. Boobis // JMPR. – 2013. – S.3–38. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.fao.org/pesticide-registration-toolkit/registration-tools/assessment-methods/method-detail/en/c/1187112/#:~:text=The%20objective%20of%20the%20consumer,the%20label%20and%20respecting%20pre%2D>. –Дата обращения: 06.05.2024.

3. Benzovindiflupyr. In: Pesticide residues in food – 2019. Report of the Joint Meeting of the FAO Panel of Experts on Pesticide Residues in Food and the Environment and the WHO Core Assessment Group on Pesticide Residues [Электронный ресурс]. – Режим доступа: – <https://openknowledge.fao.org/items/a2dc7490-735d-4b5d-92a2-a36bfb380e02>. – Дата обращения: 06.05.2024.

4. Evaluation report on the modification of MRLs for benzovindiflupyr in fresh herbs and edible flowers. June 2021, as revised in August 2021, 25 pp.[Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.efsa.europa.eu>. – Дата обращения: 06.05.2024.