

УДК 632.95.028:633.1

## ДЕГРАДАЦИЯ МЕФЕНТРИФЛУКОНАЗОЛА И ФЛУКСАПИРОКСАДА В ЗЕРНОВЫХ КОЛОСОВЫХ КУЛЬТУРАХ

© 2021 г. В. В. Человечкова<sup>1,\*</sup>, А. С. Комарова<sup>1</sup>, Т. Д. Черменская<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений  
196608, Санкт-Петербург—Пушкин, ш. Подбельского, 3, Россия*

*\*E-mail: vchelovechkova@mail.ru*

Поступила в редакцию 06.04.2021 г.

После доработки 21.04.2021 г.

Принята к публикации 12.07.2021 г.

Изучена динамика поведения мефентрифлуконазола и флуксапироксада в зерновых колосовых культурах в условиях 3-х почвенно-климатических зон России с использованием хроматографических методов анализа. Характер динамик разложения действующих веществ препарата (100 г/л мефентрифлуконазола + 50 г/л флуксапироксада) практически не менялся в зависимости от зоны проведения опыта. Показана безопасность использования многокомпонентного фунгицида при различных кратностях обработки.

*Ключевые слова:* мефентрифлуконазол, флуксапироксад, зерно, солома, высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектором.

**DOI:** 10.31857/S0002188121100045

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря применению пестицидов человечество не испытывает проблем с продовольствием, однако эти вещества могут быть токсичными, канцерогенными и мутагенными. Исходя из этого очень важно контролировать их содержание в продукции.

Известно множество болезней зерновых колосовых культур. Их вредоносность во многом зависит от погодных условий, устойчивости сорта, предшественника и от состояния самого растения в целом. Болезни вызывают частичную или полную гибель растения, недосозревание урожая и уменьшение урожайности зерновых культур ухудшают качество продукции. Комплекс болезней поражает растение на всех стадиях его развития.

Помимо агрохимического метода борьбы с болезнями зерновых культур важно применять препараты, предотвращающие массовое развитие возбудителя болезни и ограничивающие распространение самой болезни.

Ассортимент химических фунгицидов для зерновых культур достаточно широк. Чередование фунгицидов, относящихся к разным химическим классам, позволяет уменьшать вероятность возникновения у патогенов устойчивости к отдельным действующим веществам препарата.

Мефентрифлуконазол представляет собой триазольный фунгицид, относящийся к группе ингибирующих биосинтез стерина – эргостерина. Это основной стерин многих видов грибов, он играет важную роль в стабилизации и функционировании клеточных мембран, влияет на процессы клеточного деления, стимуляции роста и полового размножения. Триазолы при проникновении в фитопатогенные грибы нарушают их рост, что приводит их к гибели [1]. Препараты, в состав которых входит мефентрифлуконазол, рекомендуют к использованию в качестве протравителей семян злаковых культур для борьбы с широким спектром патогенов, ржавчиной и септориозом.

Флуксапироксад относится к группе карбоксамидов и характеризуется системной активностью. Механизм действия карбоксамидов основан на ингибировании дыхательного фермента сукцинатдегидрогеназы в митохондриях возбудителя болезни. Способность передвигаться по растению определяет не только профилактическое, но и лечебное действие препаратов [2]. Флуксапироксад применяют для обработки вегетирующих растений против комплекса болезней зерновых культур.

В литературе [3, 4] приведены методы количественного определения флуксапироксада в сель-

скохозяйственных культурах с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии, основанные на экстракции ацетонитрилом, промывкой хлористым метилом и последующей очисткой на патроне для твердофазной экстракции (ТФЭ) на основе силикагеля [3]. Также применяют аналогичный метод, только с экстракцией подкисленным 0.2%-ной муравьиной кислотой ацетонитрилом с последующей очисткой на патронах для ТФЭ на сорбенте С18 [4].

Для определения мефентрифлуконазола в яблонях и винограде используют метод экстракции образца подкисленным метанолом, с промывкой подщелоченным циклогексаном, концентрированием аликвоты и последующим перерастворением в смеси метанол–вода и анализе образца на хромато-масс-спектрометре [5]. Имеются данные по применению метода пробоподготовки QuEChERS с последующим анализом на газовом или жидкостном хроматографе с масс-спектрометрическим детектором. Пробы зерновых культур экстрагировали смесью ацетонитрил–вода в присутствии сульфата магния и хлорида натрия и цитратного буфера, после чего экстракты замораживали и проводили очистку методом дисперсионной ТФЭ с добавлением PSA [6].

Цель работы – изучение поведения мефентрифлуконазола и флуксапироксада в зерновых колосовых культурах из разных почвенно-климатических зон России с использованием хроматографических методов анализа.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Препарат, содержащий мефентрифлуконазол 100 г/л + флуксапироксад 50 г/л, применяли в 2-х вариантах – однократное и двукратное (через 10 сут после первой обработки) опрыскивание вегетирующих растений с помощью ранцевого опрыскивателя, с расходом рабочей жидкости 300 л/га. Норма применения по препарату – 1.0 л/га, по действующим веществам – мефентрифлуконазол 100 г/га и флуксапироксад 50 г/га. Опыт был проведен в четырехкратной повторности в каждом регионе. Работу проводили в 3-х почвенно-климатических зонах – в Московской и Волгоградской обл. и в Краснодарском крае.

Отбор проб производили в соответствии с правилами отбора проб [7] через 0, 14 и 28 (зеленая масса), 40 и 50 (зерно, солома) сут после применения фунгицида. Пробы отбирали отдельно с каждой делянки в вариантах, из них готовили средний образец (по одному в варианте), аналогично пробы отбирали в контрольных вариантах, без обработки пестицидами. Отобранные пробы хра-

нили в морозильной камере при температуре – 18°C. Отобранные пробы зерна и соломы хранили в бумажных пакетах при комнатной температуре.

Анализ образцов на содержание мефентрифлуконазола проводили в соответствии с методом, разработанным в Федеральном научном центре гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана. Пробоподготовку образцов растительной продукции для определения мефентрифлуконазола и флуксапироксада проводили по следующей схеме: навеску (зеленая масса – 10 г, зерно – 5 г, солома – 2 г) экстрагировали 20 мл смеси ацетонитрил : вода = 1 : 1, в присутствии смеси солей (4 г сульфата магния, 1 г хлорида натрия и 1 г цитрата натрия). После перемешивания и центрифугирования 5 мл верхнего ацетонитрильного слоя переносили в пробирку для очистки методом дисперсионной ТФЭ с применением смеси сорбентов (150 мг PSA (смесь первичных и вторичных аминов), 150 мг силикагеля и 900 мг сульфата магния). От очищенного экстракта отбирали аликвоты, соответствующие 1-му г пробы (1 мл), упаривали досуха и растворяли в подходящих подвижных фазах.

Количество мефентрифлуконазола определяли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с тройным квадрупольным масс-спектрометрическим детектором, флуксапироксада – методом ВЭЖХ с использованием УФ-детектора [8]. Предел определения мефентрифлуконазола в зеленой массе и зерне – 0.0016 мг/кг, в соломе зерновых колосовых культур – 0.004 мг/кг. Предел определения флуксапироксада в зеленой массе – 0.02 мг/кг, зерне – 0.005 мг/кг.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что содержание действующих веществ препарата было максимальным в день обработки в образцах зеленой массы во всех почвенно-климатических зонах и находилось на уровне 0.03–0.17 мг/кг для мефентрифлуконазола и 0.5–1.7 мг/кг для флуксапироксада.

После однократной и двукратной обработок в почвенно-климатической зоне I (Московская обл.) было показано, что на 14-е сут содержание мефентрифлуконазола в зеленой массе растений уменьшилось в 2 раза в обоих вариантах (рис. 1а), тогда как для флуксапироксада отмечено небольшое уменьшение концентрации с 0.63 до 0.53 мг/кг при однократной обработке, в то время как при двукратной обработке содержание уменьшилось в 5 раз. На 28-е сут при однократной обработке количество мефентрифлуконазола

уменьшилось в 11 раз и составило 0.003 мг/кг, при двукратной – в 8 раз и составило 0.002 мг/кг. Для флуксапироксада в первом варианте обработки количество уменьшилось в 18 раз и составило 0.03 мг/кг, во втором варианте – в 17 раз и было <0.02 мг/кг. К 40-м сут после однократной обработки содержание мефентрифлуконазола в соломе составило 0.01 мг/кг, флуксапироксада – 0.04 мг/кг, после двукратной – 0.022 мг/кг и <0.05 мг/кг соответственно. В соломе (на 50-е сут) присутствовали только следы обоих фунгицидов, которые были на уровне значительно меньшем пределов определения: для мефентрифлуконазола и флуксапироксада – 0.001 мг/кг, за исключением мефентрифлуконазола при двукратной обработке – 0.006 мг/кг. В зерне на 40-е и 50-е сут после обработки следов действующих веществ мефентрифлуконазола и флуксапироксада обнаружено не было.

В пробах, полученных в почвенно-климатической зоне II (Краснодарский край), отмечено высокое содержание мефентрифлуконазола в день обработки – 0.103 мг/кг, и его содержание плавно уменьшалось к 14-м сут до 0.079 мг/кг, затем – еще в 3 раза к 28-м сут после обработки. При двукратной обработке содержание мефентрифлуконазола было максимальным в день обработки – 0.122 мг/кг, уменьшалось в 5 раз к 14-м сут до 0.023 мг/кг и еще в 2 раза до 0.01 мг/кг к 28-м сут после обработки. Содержание флуксапироксада в день обработки составило 0.76 мг/кг при однократной обработке препаратом, затем к 14-м сут уменьшилось до 0.43 мг/кг и еще в 3 раза до 0.14 мг/кг к 28-м сут после обработки. Содержание флуксапироксада при двукратной обработке снижалось с 0.46 мг/кг до 0.02 мг/кг к 14-м сут и затем еще в 2 раза до 0.11 мг/кг к 28-м сут после обработки. В зерне на 40-е и 50-е сут после применения фунгицида следов действующих веществ не обнаружено, кроме как при двукратной обработке, когда количество флуксапироксада снижалось с 0.04 мг/кг до 0.03 мг/кг, что было уже значительно меньше максимально допустимого уровня (МДУ) – 0.5 мг/кг. Также в соломе при однократной обработке на 40-е сут был обнаружен мефентрифлуконазол, и его количество составило 0.009 мг/кг и уменьшилось на 50-е сут до 0.001 мг/кг, что было меньше предела определения. В пробах соломы при двукратной обработке на 40-е и 50-е сут мефентрифлуконазол не был обнаружен.

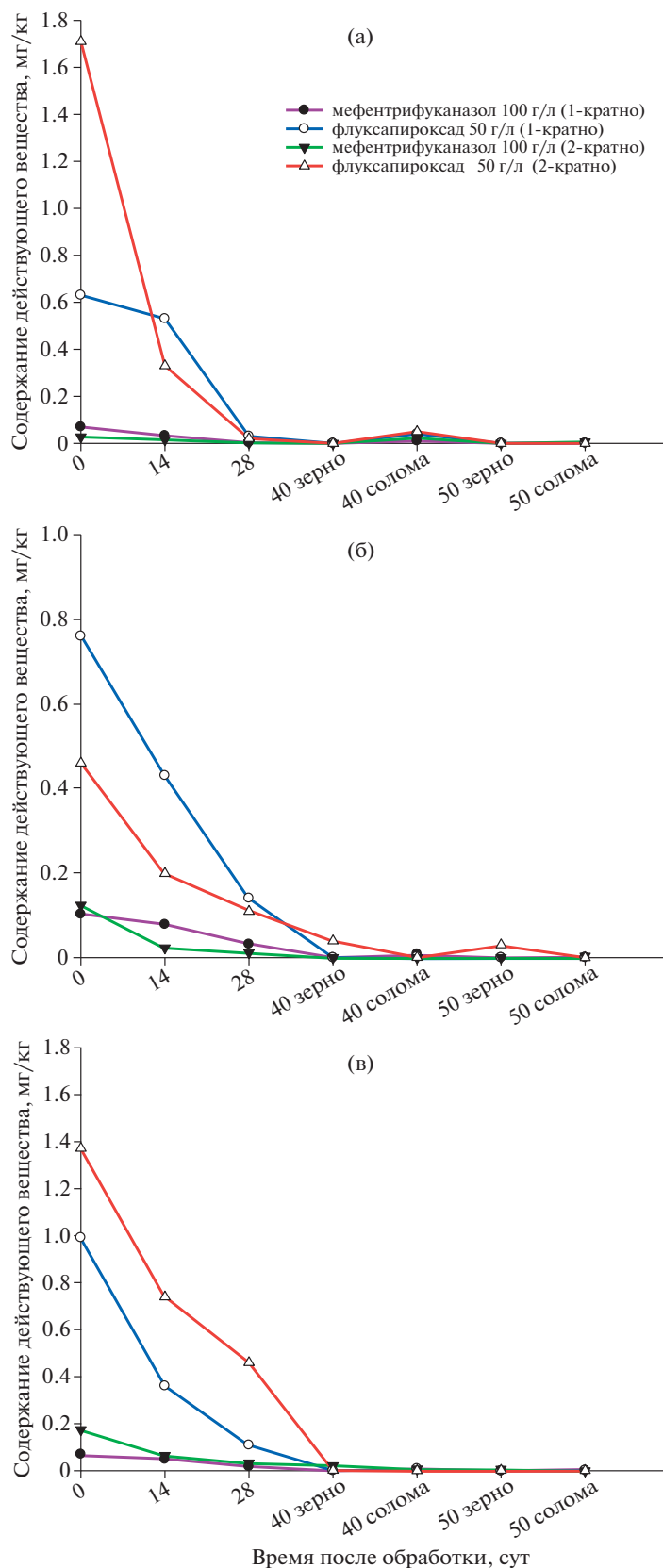
В почвенно-климатической зоне III (Волгоградская обл.) (рис. 1в) в образцах зеленой массы растений после однократной обработки содержание мефентрифлуконазола со дня обработки и до 14-х сут незначительно уменьшалось с 0.07 до

0.05 мг/кг, к 28-м сут – до 0.019 мг/кг. В пробах соломы на 40-е сут его содержание составило 0.006 мг/кг и к 50-м сут уменьшилось до 0.005 мг/кг, что было меньше предела определения. Для этой же кратности обработки содержание флуксапироксада снизилось в 9 раз с 0.99 мг/кг до 0.11 мг/кг к 28-м сут опыта. Флуксапироксада в пробах зерна и соломы на 40-е и 50-е сутки не обнаружили. При двукратной обработке проб фунгицидом содержание мефентрифлуконазола в день обработки было самым высоким для всех зон наблюдения и составило 0.172 мг/кг. Далее наблюдали его уменьшение в 3 раза до 0.061 мг/кг и затем еще в 2 раза до 0.033 мг/кг к 28-м сут. На 40-е сут в зерне содержание мефентрифлуконазола составило 0.021 мг/кг, на 50-е сут – 0.002, что было близко к пределу определения. В соломе на 40-е сут его содержание составило 0.006 мг/кг, на 50-е сут его следы не обнаружены. Содержание флуксапироксада с 1.37 мг/кг в день обработки далее в каждой временной точке отбора проб уменьшалось в 2 раза и составило 0.46 мг/кг к 28-м сут. Наличие флуксапироксада в пробах зерна и соломы на 40-е и 50-е сутки не было установлено.

Препараты на основе мефентрифлуконазола являются новыми не только в нашей стране, но и в мире. Поэтому информация о деградации и остаточных количествах этого соединения в сельскохозяйственных культурах, особенно в зерновых, практически отсутствует. Известно, что при изучении динамики поведения мефентрифлуконазола после трехкратной обработки (0.06 г д.в./л), его количество через 7 сут в среднем составляло 0.25 мг/кг для яблок и винограда, при МДУ 1.0 мг/кг [5]. Имеются данные, что в урожае пшеницы, редиса, моркови, цветной капусты, брокколи, салате и шпинате при использовании препарата с содержанием мефентрифлуконазола 100 г/л, остатков действующего вещества не было обнаружено [9].

На данный момент в РФ зарегистрировано 7 препаратов, содержащих флуксапироксад [10], 5 из которых разрешены для применения на зерновых культурах. Однако опубликованных данных об особенностях разложения этого вещества в зерновых культурах нет. Известно, что при двукратном опрыскивании яблонь препаратом, содержащим флуксапироксад (11.7%, суспензионный концентрат) с интервалом 10 сут и нормой расхода 78 г/га по д.в., остаточное содержание в плодах снижалось с 0.093 до 0.002 мг/кг за 28 сут, тогда как МДУ составляет 0.8 мг/кг [11].

Имеются данные [12] по изучению поведения флуксапироксада (15.3%-ная суспензия, разведение в 2000 раз) в листьях периллы (*Perilla frutescens*



**Рис. 1.** Динамика разложения мефенфлуконазола и флуksапироксада в растениях озимой пшеницы после обработки фунгицидом (мефенфлуконазол 100 г/л + флуksапироксад 50 г/л) при разных кратностях обработок: (а) – Московская обл. (I зона), (б) – Краснодарский край (II зона) (в) – Волгоградская обл. (III зона).

var. *japonica* Hara) в теплице. Проводили трехкратное опрыскивание с интервалом в 7 сут, отбор проб листьев проводили на 0, 1, 3, 5 и 7-е сут после последней обработки. За неделю количество флуксапироксада снизилось на 50% и составило 10 мг/кг.

В России величина МДУ для мефентрифлуконазола пока не установлена. Для Европы установлены следующие МДУ для мефентрифлуконазола: в зерне – 4.0 мг/кг, в соломе – 30 мг/кг [13]. В России и в Европе МДУ флуксапироксада соизмеримы и составляют 0.5 и 0.4 мг/кг, соответственно [14].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, характер деградации действующих веществ фунгицида (мефентрифлуконазол 100 г/л + флуксапироксад 50 г/л) практически не менялся в зависимости от зоны проведения опыта, однако наблюдали некоторые отличия в скорости деградации в зеленой массе растений, обусловленные сортавыми особенностями зерновых культур и погодными условиями. Несмотря на количество обработок, существенной разницы в количественном содержании остатков действующих веществ в зерне и соломе не отмечено.

Опираясь на полученные данные, можно сделать вывод, что препарат, содержащий мефентрифлуконазол 100 г/л и флуксапироксад 50 г/л, вне зависимости от количества обработок можно безопасно применять на зерновых колосовых культурах. Соблюдение технологий использования пестицидных препаратов, их норм применения, а также выдерживание сроков ожидания позволяет в значительной степени гарантировать получение урожая, безопасного для здоровья человека.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tesh S.A., Tesh J.M., Fegert I., Buesen R., Schneider S., Mentzel T., van Ravenzwaay B., Stinchcombe S. Innovative selection approach for a new antifungal agent mefentrifluconazole (Revysol) and the impact upon its toxicity profile // Regul. Toxicol. Pharmacol. 2019. V. 106. P. 152–168.
2. Тютерев С.Л. Механизмы действия фунгицидов на фитопатогенные грибы. СПб.: ВИЗР, 2010. 170 с.
3. Kwon J.E., Kim H., Do J., Park H., Yoon J., Lee J., Chang M.-I., Rhee G.-S. Development of an analytical method for fluxapyroxad determination in agricultural commodities by HPLC-UV // J. Food Hygiene Safety. 2014. V. 29. № 3. P. 234–240.
4. Chen X., Dong F., Xu J., Liu X., Wu X., Zheng Y. Effective monitoring of fluxapyroxad and its three biologically active metabolites in vegetables, fruits, and cereals by optimized QuEChERS treatment based on UPLC–MS/MS // J. Agricult. Food Chem. 2016. V. 64. № 46. P. 8935–8943.
5. Public release summary on the evaluation of the new mefentrifluconazole in the product Belanty Fungicide. APVMA Product Number 84344. 2019. 44 p.
6. Herrmann S.S., Poulsen M.E. Validation Report 32. Determination of pesticide residues in wheat, rye, oat and rice by LC-MS/MS and GC-MS/MS (QuEChERS method). EUR-CF, DTU, National Food Institute, 2019. 16 p.
7. Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания, объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов. МУ № 2051-79. М., 1980. 45 с.
8. Долженко В.И., Цибульская И.А., Журкович И.К., Черменская Т.Д., Комарова А.С. Измерение концентраций флуксапироксада в воде, почве, зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. МУК 4.1.3021–12 // Сб. метод. указ. по методам контроля. М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2013. С. 4–17.
9. European Food Safety Authority (EFSA). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance BAS 750 F (mefentrifluconazole) // EFSA J. 2018. V. 16. № 7. e05379. 25 p.
10. Список пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. Справ. изд-е. М., 2020. 832 с.
11. He M., Jia Ch., Zhao E., Chen L., Yu P., Jing J., Yongquan Z. Concentrations and dissipation of difenconazole and fluxapyroxad residues in apples and soil, determined by ultrahigh–performance liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry // Environ. Sci. Pollut. Res. 2016. V. 23. P. 5618–5626.
12. Noh H. H. Dissipation, persistence, and risk assessment of fluxapyroxad and penthiopyrad residues in perilla leaf (*Perilla frutescens* var. *japonica* Hara) // Plos one. 2019. T. 14. № 4. P. e0212209.
13. Mefentrifluconazole; tolerances for residues // Title 40 – Protection of Environment. Chap. I. P. 180. Subpart C – Specific Tolerances. [https://www.customsmobile.com/regulations/title40\\_chapterI\\_part180\\_subpartC\\_section180.705](https://www.customsmobile.com/regulations/title40_chapterI_part180_subpartC_section180.705)
14. European Food Safety Authority (EFSA). Review of the existing maximum residue levels for fluxapyroxad according to Article 12 of Regulation (EC) No 396/2005 // EFSA J. 2020. V. 18. № 1. P. 99.

## Degradation of Mefentrifluconazole and Fluxapyroxad in Cereals

V. V. Chelovechkova<sup>a,#</sup>, A. S. Komarova<sup>a</sup>, and T. D. Chermenskaya<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *All-Russian Institute of Plant Protection  
shosse Podbelskogo, 3, St. Petersburg–Pushkin 196608, Russia*

<sup>#</sup> *E-mail: vchelovechkova@mail.ru*

The dynamics of mefentrifluconazole and fluxapyroxad in cereal crops from three soil-climatic zones of Russia has been studied using chromatographic methods of analysis. The decomposition dynamics image of the active substances of the pesticide (mefentrifluconazole 100 g/l + fluxapyroxad 50 g/l) practically does not change depending on the experiment zone. The safety of a multicomponent fungicide using is shown at different rates of treatment.

*Key words:* mefentrifluconazole, fluxapyroxad, grain, straw, high performance liquid chromatography with a mass spectrometric detector.