

Оригинальные статьи / Original articles

<https://doi.org/10.18619/2072-9146-2022-6-104-112>
УДК 633/.635:632.95:581.143.043

Н.Е. Федорова*, М.В. Егорова,
А.С. Родионов, Ю.Ю. Богданова

Федеральное бюджетное учреждение науки
«Федеральный научный центр гигиены
им. Ф.Ф. Эрисмана» Федеральной службы по
надзору в сфере защиты прав потребителей и
благополучия человека
141014, Россия, Московская обл.,
г. Мытищи, ул. Семашко, 2

*Автор для переписки: analyst1@yandex.ru,
fedorovane@fferismana.ru

Финансирование. Исследование
не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют
об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов. Все авторы участвовали
в написании статьи, прочитали и согласились
с опубликованной версией рукописи.

Для цитирования: Федорова Н.Е., Егорова М.В.,
Родионов А.С., Богданова Ю.Ю.
Изучение аккумуляционной способности сельско-
хозяйственных культур при исследовании динами-
ки остаточных количеств медьсодержащих пести-
цидов. *Овощи России*. 2022;(6):104-112.
<https://doi.org/10.18619/2072-9146-2022-6-104-112>

Поступила в редакцию: 16.09.2022

Принята к печати: 21.10.2022

Опубликована: 02.12.2022

Natalia E. Fedorova*, Marina V. Egorova,
Alexander S. Rodionov, Julia J. Bogdanova

«Federal scientific center of Hygiene» named after
F.F. Erisman of the Federal Service of Surveillance
in the Sphere of Consumer Rights Protection and
Human Welfare
2, st. Semashko, Mytishchi, Moscow region,
141014, Russia

*Correspondence Author: analyst1@yandex.ru,
fedorovane@fferismana.ru

Funding. The study did not have sponsorship.
Conflict of interest. The authors declare no conflict
of interest.

Conflict of interest. The authors have no conflicts
of interest to declare.

Author contributions: All authors confirm they have
contributed to the intellectual content of this paper.

For citations: Fedorova N.E., Egorova M.V.,
Rodionov A.S., Bogdanova Ju.J. Investigation of accu-
mulation ability of crops in point of dynamics of resid-
ual quantities if copper-containing pesticides.
Vegetable crops of Russia. 2022;(6):104-112. (In
Russ.) <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2022-6-104-112>

Received: 16.09.2022

Accepted for publication: 21.10.2022

Published: 02.12.2022

Изучение аккумуляционной способности сельскохозяйственных культур при исследовании динамики остаточных количеств медьсодержащих пестицидов



Резюме

Актуальность. Исследования остаточных количеств пестицидов, являющиеся неотъемлемой частью регистрационных испытаний, представляют особый интерес с точки зрения гигиенической безопасности употребления в пищу овощных культур, выращенных с применением защитных препаратов.

Методология. Используемая процедура анализа включает в себя разработанный авторами подход, основанный на микроволновом разложении образцов после криогомогенизации с последующим анализом методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией. Используемые подходы позволяют проследить динамику содержания меди в плодах картофеля, томата, огурца, лука, в течение вегетационных периодов 2020-2021 годов в различных почвенно-климатических зонах.

Результаты. Показано, что обработка медьсодержащими препаратами не сказывается на содержании меди в исследуемых культурах на протяжении всего опыта, за исключением дня отбора непосредственно после проведения обработки. При этом достоверные превышения по сравнению с контрольными образцами наблюдаются в опытах, где исследуется надземная часть культур. Так, например, содержание меди в образцах томата в 2020 году, отобранных в день последней обработки, составило $0,61 \pm 0,16$ мг/кг и $0,47 \pm 0,08$ мг/кг в опытной и контрольной пробе соответственно. В 2021 году тенденция сохраняется, а концентрация меди в день последней обработки составила $0,80 \pm 0,15$ мг/кг и $0,64 \pm 0,12$ мг/кг соответственно в опытной и контрольной пробах. При исследовании лука, обрабатываемого препаратом на основе оксихлорида меди, концентрация меди в целом растении (листья + луковицы) в день обработки в 2020 году составила $8,5 \pm 1,1$ мг/кг в опытной и $0,43 \pm 0,18$ мг/кг в контрольной пробе. В 2021 году концентрация меди в опытной пробе, отобранной в день последней обработки, составила $14,1 \pm 3,8$ мг/кг, в контрольной пробе – $1,1 \pm 0,2$ мг/кг соответственно.

Ключевые слова: медьсодержащие пестициды; растительные продукты; атомно-абсорбционный анализ, микроволновая минерализация, микроэлементы в растениях

Investigation of accumulation ability of crops in point of dynamics of residual quantities if copper-containing pesticides

Abstract

Relevance. Study of pesticide residues is an integral part of registration tests. It is present a particular interest in terms of hygienic safety of eating vegetable crops grown with use of protective agents.

Methods. The analysis procedure includes an approach developed by the authors, based on microwave digestion of samples after cryo-destruction, followed by analysis by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomisation. The approaches used in research, allow us to trace the dynamics of copper content in fruits of potatoes, tomatoes, cucumbers and onions, during the vegetation periods of 2020-2021 in different soil and climatic zones.

Results. It is shown that treatment with copper-containing preparations does not affect the content of copper in fruits of the studied crops during the whole experiment, except for the day of sampling immediately after the treatment. At the same time, reliable excesses in comparison with control samples are observed in experiments, where the aboveground part of crops is investigated. For example, the content of copper in tomato fruits in 2020, taken on the day of the last treatment, was 0.61 ± 0.16 mg/kg and 0.47 ± 0.08 mg/kg in the experimental and control samples, respectively. In 2021, the trend continued and copper concentration on the day of treatment was 0.80 ± 0.15 mg/kg and 0.64 ± 0.12 mg/kg respectively in the experimental and control samples. In the study of onion treated with copper oxychloride-based preparation, the concentration of copper in the whole plant (leaves + bulb) on the day of treatment in 2020 was 8.5 ± 1.1 mg/kg in the experimental sample and 0.43 ± 0.18 mg/kg in the control sample. In 2021, the copper concentration in the experimental sample collected on the treatment day was 14.1 ± 3.8 mg/kg and in the control sample was 1.1 ± 0.2 mg/kg respectively.

Keywords: copper-containing pesticides, plant products, atomic absorption analysis, microwave mineralization, microelements in plants

Введение

Почва является ключевым ресурсом, который загрязняется избытком меди, попадающей в нее из материнских пород и в результате техногенной деятельности, и является одним из основных источников загрязнения металлом, особенно в результате применения агрохимикатов.

В частности, агрохимикаты на основе меди, такие как удобрения и пестициды, предназначенные для борьбы с вредителями растений, широко используются в сельскохозяйственной практике и могут служить причиной повышенных содержаний меди в плодах. Вместе с тем известно, что многократное применение подобных препаратов приводит к чрезмерному накоплению меди в почве, что может оказывать влияние на ее биологическую активность и впоследствии приводить к загрязнению грунтовых вод.

Медь как микроэлемент является участником многих физиологических и биохимических процессов в растениях. Медь необходима для реализации процессов фотосинтеза и дыхания, играет важную роль в процессах транскрипции белков, окислительного фосфорилирования и т.д. Поддержание уровней меди в диапазоне естественных концентраций необходимо растениям для нормального развития и роста, а ее дефицит или избыточное содержание может иметь выраженный токсический эффект, отражающийся в прерывании транспорта электронов через систему фотосинтеза II (PS^{II}). Реакционный центр PS^{II} состоит из гетеродимера двух интегральных мембранных белков, названных D₁ и D₂, которые связывают простетические группы переноса электронов, такие как P₆₈₀, феофитин и пластохинон. PS^{II} использует энергию света для запуска двух химических реакций - окисления воды и восстановления.

Комплекс фотосистемы II состоит из более чем пятнадцати полипептидов и по меньшей мере девяти различных окислительно-восстановительных компонентов (хлорофилл, феофитин, пластохинон, тирозин, Mn, Fe, цитохром b559, каротиноиды и гистидин). Однако известно, что только пять из этих окислительно-восстановительных компонентов участвуют в переносе электронов от молекул воды к пулу пластохинона. Существуют также окисляющий воду кластер марганца, аминокислота тирозин, хлорофилл реакционного центра (P₆₈₀), феофитин и молекулы пластохинона, Q_A и Q_B. Ингибирование выделения кислорода, сопровождающееся тушением переменной флуоресценции, является наиболее очевидным эффектом токсического действия меди на PS^{II} [1].

Степень выраженности токсического эффекта во многом обусловлена механизмами транспортировки меди в растениях и способностью ее накопления отдельными частями растений, что опосредованно влияет на потребление данного микроэлемента человеком.

Медь является необходимым элементом также для животных и человека. Здоровому взрослому человеку необходимо поступление меди в количестве 0,9 мг в день [2]. Она встречается в большом количестве ферментов, например, в цитохром-с-оксидазе, в содержащем медь и цинк ферменте супероксиддисмутазе и в переносящем молекулярный кислород белке гемоглобина.

В токе крови медь переносится главным образом белком церулоплазмином.

Предполагается, что медь и цинк конкурируют друг с другом в процессе усваивания в пищеварительном тракте, поэтому избыток одного из этих элементов в пище может вызвать недостаток другого элемента.

Избыток меди в организме человека может вызывать медную интоксикацию в различной степени, приводящую к серьезным последствиям: циррозу печени, неврологическим расстройствам, острой почечной недостаточности, депрессии и даже коме.

При недостатке меди в хондро- и остеобластах снижается активность ферментных систем и замедляется белковый обмен, в результате замедляется и нарушается рост костных тканей.

Для растений медь может иметь выраженный токсический эффект, даже когда она присутствует в концентрациях, лишь немного превышающих ее оптимальный уровень. Основное накопление меди происходит в корнях, хотя при очень высоких внешних концентрациях может происходить транслокация в побеги, в результате, при достижении токсичных уровней медь может нарушать многие физиологические процессы в надземных органах растений.

Пороги токсичности меди для растений весьма изменчивы, верхний токсический уровень обычно варьируется от 0,02 до 0,1 мг/г меди в листьях [3].

В загрязненных медью почвах растения справляются с потенциальным стрессом разными способами. Некоторые виды растений применяют стратегию исключения, чтобы избежать чрезмерного поглощения и переноса ионов металла. Эти растения обычно накапливают относительно низкие концентрации металлов в своих тканях, даже при выращивании на сильно загрязненных почвах.

Напротив, растения - аккумуляторы могут накапливать большие количества тяжелых металлов в растительных тканях, даже в надземных частях [4]. Зная стратегию поглощения металлов, накопления и толерантности определенного вида, можно оценить его потенциал для использования в восстановлении растительности на загрязненных почвах или даже для фитоэкстракции металлов в сильно загрязненных районах [5]. Было обнаружено, что ряд водно-болотных растений активно растет на различных загрязненных металлами участках, что указывает на наличие у этих видов определенной степени устойчивости к металлам. Так, например *Limoniastrum monopetalum* (L.) Boiss. является вечнозеленым растением семейства плюмбаговых, достигающим от 50 до 120 см в высоту. Он растет на болотах, а также на песчаных и каменистых почвах прибрежных районов и солончаков Средиземноморья и юга Португалии [6]. В нескольких эстуариях Пиренейского полуострова *L. monopetalum* растет в отложениях с чрезвычайно высокими концентрациями металлов. В совместном эстуарии рек Тинто и Одиель (ЮВ. Испания), одной из самых загрязненных зон в мире по содержанию тяжелых металлов, *L. monopetalum* может произрастать в отложениях, содержащих 300-3,000 ppm меди. Более того, египетские исследователи [7] обнаружили, что этот вид способен выживать в присутствии тяжелых металлов (таких как Ni и Pb) в тканях растений. Эта особен-

ность, в сочетании с высокой продуктивностью и низкой скоростью разложения листьев этого вида, а также его способностью к укоренению в широком разнообразии экосистем, указывает на то, что *L. Monopetalum* может быть пригоден для использования в технологиях фиторемедиации.

С гигиенической точки зрения особый интерес представляют исследования остаточных количеств пестицидов, применяемых для защиты растений с целью предотвращения негативного воздействия на организм человека. Таким образом, установление корреляций между обработками и фактическим изменением содержания действующего вещества в растениях очень важно при обосновании безопасности применения препарата. Поэтому вывод о наличии негативного эффекта для потребителя, вызванного избыточным накоплением меди в растениях, связанным с обработками пестицидными препаратами, играет значительную роль при проведении регистрационных испытаний.

Однако, процессы распределения меди в растениях, обусловленные ее аккумуляцией из внешней среды, а также механизмы поддержания концентраций металла, необходимых и достаточных для протекания жизненно важных клеточных процессов, остаются слабо изученными.

Результаты исследований, посвященных изучению гомеостаза меди в растениях, показывают, что корневая система, являясь своеобразным барьером для поступления меди в побег, поглощает от 60 до 80% общего содержания меди в растении. Как правило, медьсодержащие препараты представляют собой фунгициды контактного противогрибкового действия, наносимые на поверхность растений до начала прорастания спор. При этом с поверхности растений фунгициды довольно легко смываются водой или уносятся в результате ветрового воздействия, но особый интерес представляет поступление меди в растение из почвы и через покровные ткани плодов в период вегетации культуры. В свою очередь установлено, что способность транспортировки меди в плоды сильно зависит и от изучаемой культуры [8].

Таким образом, взаимосвязь между обработками медьсодержащими фунгицидами и изменением содержания меди в плодах в процессе их развития представляется предметом более глубокого изучения.

Цель работы. Обоснование безопасности продукции после применения медьсодержащих пестицидов на основе изучения динамики остаточных количеств действующих веществ и их накопления в товарной части обрабатываемых сельскохозяйственных культур.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования выбрано несколько видов культур, различающихся по морфологии и агротехнике – корнеклубнеплоды (картофель), луковичные (лук на репку), пасленовые (томат) и тыквенные (огурец). Выбранные культуры представляются наиболее удобными при изучении влияния обработок сред-

ствами защиты растений на аккумуляцию меди ввиду кардинальных различий в степени контакта препарата с органами растений, употребляемыми в пищу.

Отбор проб проводили в течение сезонов 2020-2021 годов в трех различных почвенно-климатических зонах Российской Федерации. Обработка культур проводилась препаратами на основе сульфата и оксихлорида меди, трехкратно, при норме расхода по действующему веществу 198,9 г/га для сульфата меди (в пересчете на медь) и 592,1 г/га для оксихлорида (в пересчете на медь). Подробные условия проведения агротехнических мероприятий приведены в таблице 1.

Отбор образцов картофеля при обработке препаратом на основе меди сульфата производили через 0, 5, 10, 15, 20 дней после последней обработки¹. В качестве образцов для исследования, отбираемых в день обработки препаратом, выступали пробы картофельной ботвы, в последующие сроки – клубни картофеля.

Отбор образцов огурца при обработке препаратом на основе меди оксихлорида проведен через 0, 1, 2, 3 и 4 дня после 1-й обработки препаратом; через 0, 1, 2, 3 и 4 дня после 2-й обработки препаратом и через 0, 1, 2, 3, 4, 7 и 10 дней после 3-й обработки препаратом

Отбор образцов томата при обработке препаратом на основе меди сульфата производился через 0, 5, 10, 15, 20 после последней обработки, при обработке препаратом на основе меди оксихлорида – через 0, 1, 2, 3 и 4 дня после 1-й обработки препаратом; через 0, 1, 2, 3 и 4 дня после 2-й обработки препаратом и через 0, 1, 2, 3, 4, 7 и 10 дней после 3-й обработки препаратом.

Отбор образцов лука при обработке препаратом на основе меди сульфата проводился через 0, 5, 10, 15, 20 дней после последней обработки, при обработке препаратом на основе меди оксихлорида – через 0, 3, 5, 7 и 10 дней после последней обработки. В качестве образцов для исследования, отбираемых в день обработки препаратом, выступали пробы целого растения лука, включая репку и зеленую массу, в последующие сроки отбора образцов отбирали исключительно репку. Единновременно отбирались образцы овощной продукции с двух участков – обработанного пестицидным препаратом (опытные пробы) и не обработанного (контрольные пробы).

Метеорологические данные, включающие температуру, количество осадков и влажность воздуха отражены в таблице 2.

До анализа образцы хранились в контролируемых условиях при температуре минус 18°C. Перед анализом образцы измельчали методом криогомогенизации с сухим льдом при помощи куттера Robot Coupe R10 с максимальной скоростью вращения ножей 3000 об/мин и объемом чаши 11,5 л. Весь объем отобранного образца (300-1000 г, в зависимости от исследуемой культуры) загружался в чашу куттера в соотношении 1:2 относительно объема сухого льда. Измельчение каждой пробы проводили в течение 5 минут. Образцы после гомогенизации хранились в контролируемых условиях при температуре минус 18°C.

¹ Унифицированные правила отбор проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов.

Таблица 1. Условия проведения агротехнического опыта на исследуемых культурах
Table 1. Conditions for conducting an agrochemical experiment on the studied crops

Название культуры	Сорт	Географическое положение	Годы выращивания	Площадь участка	Количество повторностей	Технологии выращивания
<i>Solanum tuberosum</i> (картофель)	Ред Скарлет	Ленинградская область	2020	Площадь опытной деланки: 25 м ²	4-х кратная	Внесение удобрений: не вносились Обработка почвы: зяблевая вспашка, культивация, боронование, нарезка борозд Открытый грунт Характеристика почвы: подзолистая, тяжелосуглинистая, с содержанием гумуса 3,5 %, pH = 5,5. Экстремальные метеоусловия: не отмечены
<i>Solanum tuberosum</i> (картофель)	Ред Скарлет	Ленинградская область	2021	Площадь опытной деланки: 25 м ²	4-х кратная	Внесение удобрений: не вносились Обработка почвы: зяблевая вспашка на глубину 24-25 см, боронование, нарезка борозд Открытый грунт Характеристика почвы: подзолистая, легкосуглинистая, с содержанием гумуса 2,5%, pH = 6,2 Экстремальные метеоусловия: проливные дожди во 2-й и 3-й декадах мая, засуха, жара в июне и июле
<i>Allium cepa</i> (лук репчатый)	Спэниш медальон F	Астраханская область	2020	Площадь опытной деланки: 10 м ²	4-х кратная	Внесение удобрений: не вносили; Обработка почвы: предпосадочная культивация с боронованием Открытый грунт Характеристика почвы: Почва аллювиально-луговая, среднесуглинистая, слабозасоленная, содержание гумуса 2,0 % Экстремальные метеоусловия: не отмечены
<i>Allium cepa</i> (лук репчатый)	Аруба F	Астраханская область	2021	Площадь опытной деланки: 10 м ²	4-х кратная	Внесение удобрений: не вносили; Обработка почвы: предпосадочная культивация с боронованием; Открытый грунт; Характеристика почвы: почва аллювиально-луговая, среднесуглинистая, слабозасоленная, содержание гумуса 2,0 % Экстремальные метеоусловия: не отмечены
<i>Solanum lycopersicum</i> (томат)	Новичок розовый	Астраханская область	2020	Площадь опытной деланки: 25 м ²	4-х кратная	Внесение удобрений: не вносили; Обработка почвы: предпосадочная культивация с боронованием; Открытый грунт; Характеристика почвы: Почва аллювиально-луговая, среднесуглинистая, слабозасоленная, содержание гумуса 2,0 % Экстремальные метеоусловия: не отмечены
<i>Solanum lycopersicum</i> (томат)	Новичок розовый	Астраханская область	2021	Площадь опытной деланки: 25 м ²	4-х кратная	Внесение удобрений: не вносили; Обработка почвы: предпосадочная культивация с боронованием; Открытый грунт; Характеристика почвы: Почва аллювиально-луговая, среднесуглинистая, слабозасоленная, содержание гумуса 2,0% Экстремальные метеоусловия: не отмечены
<i>Solanum lycopersicum</i> (томат)	Санька	Краснодарский край	2020	Площадь опытной деланки: 25 м ²	4-х кратная	Внесение удобрений: не вносили; Обработка почвы: лущение стерни, вспашка под огороды, выравнивание почвы и культивация Открытый грунт Характеристика почвы: выщелоченный малогумусный сверхмощный чернозем, гумус 3,2 %, содержание NO ₃ 29 мг/кг, P ₂ O ₅ – 47 мг/кг, K ₂ O – 302 мг/кг, pHCl 5,8 Экстремальные метеоусловия: не отмечены
<i>Solanum lycopersicum</i> (томат)	Санька	Краснодарский край	2021	Площадь опытной деланки: 25 м ²	4-х кратная	Внесение удобрений: не вносили; Обработка почвы: лущение стерни, вспашка под огороды, выравнивание почвы и культивация Открытый грунт Характеристика почвы: выщелоченный малогумусный сверхмощный чернозем, гумус 3,2 %, содержание NO ₃ 34 мг/кг, P ₂ O ₅ – 43 мг/кг, K ₂ O – 310 мг/кг, pHCl 5,9 Экстремальные метеоусловия: не отмечены
<i>Cucumis sativus</i> (огурец)	Меренга	Волгоградская область	2020	Площадь опытной деланки: 10 м ²	4-х кратная	Внесение удобрений: аммиачная селитра 250 г/кг (весна 2020 г.) Обработка почвы: Зяблевая вспашка на 23 – 25 см, покровное боронование весной в два следа, культивация Открытый грунт Характеристика почвы: темно-каштановая суглинистая с содержанием гумуса 2,6 %; pH = 6,9 – 7,1 Экстремальные метеоусловия: почвенная и воздушная засуха с июля
<i>Cucumis sativus</i> (огурец)	Меренга	Волгоградская область	2021	Площадь опытной деланки: 10 м ²	4-х кратная	Внесение удобрений: аммиачная селитра 300 кг/га (весна 2021 г.) Обработка почвы: Зяблевая вспашка на 23-25 см, покровное боронование весной в два следа, культивация Открытый грунт Характеристика почвы: темно-каштановая суглинистая с содержанием гумуса 2,6 %; pH = 6,9 – 7,1 Экстремальные метеоусловия: почвенная и воздушная засуха в августе

Таблица 2. Метеорологические данные
Table 2. Meteorological data

Культура	Действующее вещество	Год проведения опыта	Показатели	Месяцы и декады	
<i>Allium cepa</i> (лук)	Меди сульфат	2020	Температура, °C	Июль	Август
				28,8	24,0
			Осадки, мм	2,3	2,3
			Относительная влажность воздуха, %	36,6	45,6
<i>Allium cepa</i> (лук)	Меди сульфат	2021	Температура, °C	Август	
				28,5	
			Осадки, мм	0,0	
			Относительная влажность воздуха, %	48,4	
<i>Solanum tuberosum</i> (картофель)	Меди сульфат	2020	Температура, °C	Июль	Август
				17,0	16,7
			Осадки, мм	22,3	31,5
			Относительная влажность воздуха, %	70,7	72,3
<i>Solanum tuberosum</i> (картофель)	Меди сульфат	2021	Температура, °C	Июль	Август
				22,4	15,9
			Осадки, мм	14,6	69,5
			Относительная влажность воздуха, %	55	72,5
<i>Allium cepa</i> (лук)	Меди оксихлорид	2020	Температура, °C	Август	
				24,0	
			Осадки, мм	21,7	
			Относительная влажность воздуха, %	45,6	
<i>Allium cepa</i> (лук)	Меди оксихлорид	2021	Температура, °C	Август	
				28,5	
			Осадки, мм	0,0	
			Относительная влажность воздуха, %	48,4	
<i>Solanum lycopersicum</i> (томат)	Меди сульфат	2020	Температура, °C	Август	
				24,0	
			Осадки, мм	21,7	
			Относительная влажность воздуха, %	45,6	
<i>Solanum lycopersicum</i> (томат)	Меди сульфат	2021	Температура, °C	Август	
				28,5	
			Осадки, мм	0,0	
			Относительная влажность воздуха, %	48,4	
<i>Solanum lycopersicum</i> (томат)	Меди оксихлорид	2020	Температура, °C	Июль	Август
				26,7	25,2
			Осадки, мм	34,2	2,8
			Относительная влажность воздуха, %	51	39,7
<i>Solanum lycopersicum</i> (томат)	Меди оксихлорид	2021	Температура, °C	Июль	Август
				26,8	25,9
			Осадки, мм	7,35	23,9
			Относительная влажность воздуха, %	52	62
<i>Cucumis sativus</i> (огурец)	Меди оксихлорид	2020	Температура, °C	Июнь	Июль
				20,2	24,4
			Осадки, мм	27,1	1,6
			Относительная влажность воздуха, %	63,3	48
<i>Cucumis sativus</i> (огурец)	Меди оксихлорид	2021	Температура, °C	Июнь	Июль
				22	24,4
			Осадки, мм	25,1	13,1
			Относительная влажность воздуха, %	65,7	54,7

Дальнейшая пробоподготовка выполнена методом микроволновой минерализации при повышенном давлении при помощи микроволновой системы пробоподготовки реакторного типа Milestone Ultra Wave. Перед разложением около 1 г гомогенизированной пробы помещали в сосуд для разложения и заливали 4 см³ концентрированной азотной кислоты квалификации ACS (American Chemical Society). После окончания бурной реакции сосуда с образцами помещали в реактор микроволновой системы пробоподготовки. Разложение образцов выполнялось в несколько стадий в соответствии с рекомендациями завода-изготовителя оборудования, по программе для разложения фруктов и овощей. Для приготовления базового раствора для микроволнового реактора использовали 130 см³ деионизированной воды и 5 см³ азотной кислоты высокой степени чистоты. Условия разложения и физические параметры протекания процесса минерализации представлены на рисунке 1. После завершения процесса минерализации сосуда с образцами вскрывали в вытяжном шкафу, к каждому образцу добавляли по 1 см³ 37% перекиси водорода для ускорения процесса дегазации. Далее образцы переносили в полипропиленовую пробирку, где доводили деионизированной водой I класса чистоты по ГОСТ Р 52501-2005², свежеприготовленной и полученной при помощи системы очистки воды Milli-Q Integral 5 (Merck, Германия) до объема 25 см³.

Измерения концентрации меди проводилось методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией при использовании атомно-абсорбционного спектрометра Contra AA 800-D. Источником внешнего излучения служила ксеноновая короткодуговая лампа сплошного спектра. Измерения проводились на длине волны 327,3960 нм, учет неселективного поглощения осуществлялся с помощью измерения поглощения на длине волны вблизи атомной линии поглощения. Измерения проводились при использовании 3 оценочных пикселей. Ввод пробы осуществляли автоматически в

кювету, объем вводимой пробы – 20 мкл. Температурный режим ЭТА: высушивание – 20 секунд при температуре 80°C, 20 секунд при температуре 90°C, 10 секунд при температуре 110°C, озонирование – 20 секунд при температуре 350°C и 10 секунд при температуре 800°C, атомизация – 4 секунды при температуре 2150°C, отжиг – 4 секунды при температуре 2450°C.

Различия в содержании меди в контрольных и опытных образцах оценивались путем статистической обработки данных с использованием пакета «Анализ данных» программы Microsoft Excel: двухвыборочного F-теста для дисперсии, двухвыборочных t-тестов с одинаковыми и различными дисперсиями для уровней значимости 0,05.

МДУ медьсодержащих препаратов (по меди) для томата, огурца, лука составляет 5,0 мг/кг, для картофеля – 2,0 мг/кг.³

Результаты и обсуждение

Результаты измерений концентраций медьсодержащих пестицидов (по меди) в образцах овощной продукции представлены на рисунке 2.

На графиках отражены даты обработок, даты отбора проб для исследования, а также разброс в содержании меди в опытных и контрольных пробах, выраженный как величина относительного стандартного отклонения.

Для оценки влияния обработок медьсодержащими препаратами на рост концентрации меди в товарной части овощной продукции проведен анализ полученных зависимостей.

В первую очередь увеличение содержания меди наблюдается в образцах, отбираемых в день обработки, особенно в исследованиях, где в качестве анализируемых в нулевой день опыта органов выступала зеленая масса, имеющая непосредственный контакт с препаратом. Такая зависимость выявлена при исследовании картофеля после обработки препаратом на основе сульфата меди, где в качестве отбираемых в день обработки органов растения выступала ботва, и лука после обработки меди оксихлори-

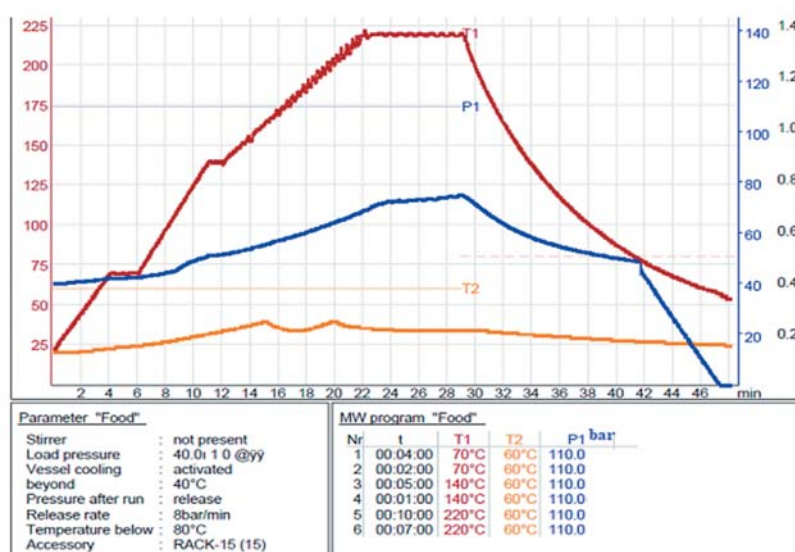


Рис. 1. Условия минерализации. (Ось Y – температура, °C; Ось X – время, мин.) T1 – температура в сосуде для минерализации; T2 – температура стенки реактора; P1 – давление в сосуде для минерализации

Fig. 1. Conditions of mineralization. (Y-axis - temperature, °C; X-axis - time, min.) T1 is the temperature in the mineralization vessel; T2 is the temperature of the reactor wall; P1 is the pressure in the mineralization vessel.

² ГОСТ Р 52501 – 2005. Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

³ СанПин 1.2.3685-2021. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания

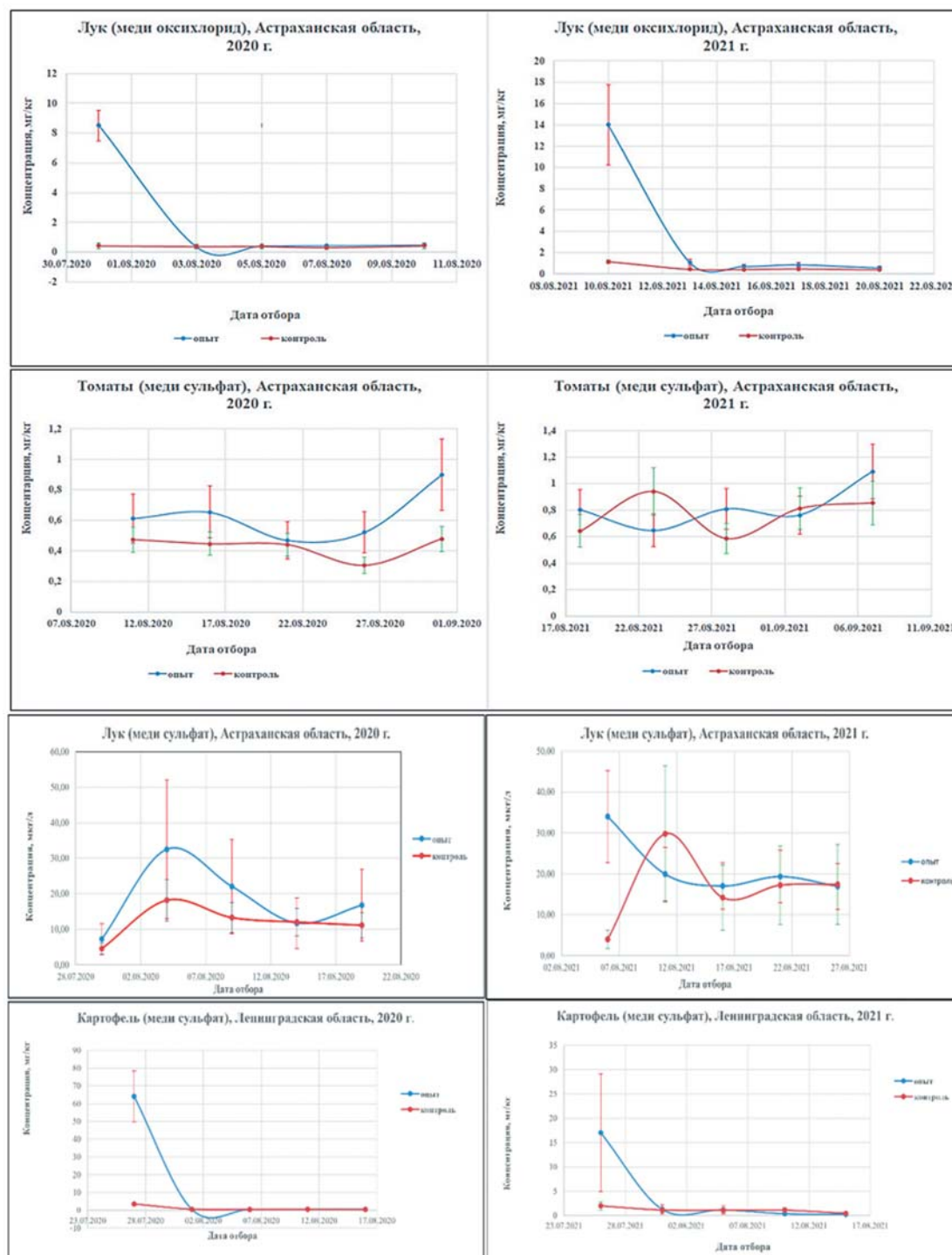


Рис. 2. Динамика содержания меди в различных образцах овощной продукции
Fig. 2. Dynamics of copper content in various samples of vegetable products

дом, где в день обработки отбиралась надземная часть растения или растение целиком.

Так, содержание меди сульфата в ботве картофеля, отобранной в сезон 2020 года в Ленинградской области, составило $64,1 \pm 14,2$ мг/кг в опытной пробе и $3,5 \pm 0,1$ мг/кг в контрольном образце. В сезон 2021 года наблюдается аналогичная картина, что подтверждается концентрацией меди в $17,6 \pm 12,5$ мг/кг в опытных образцах ботвы и $1,96 \pm 0,88$ мг/кг в контрольных пробах.

Листья лука, отбираемые после обработки препаратом на основе меди оксихлорида в сезон 2020 года в Астраханской области, характеризуются содержанием $8,5 \pm 1,1$ мг/кг в опытных пробах и $0,43 \pm 0,18$ мг/кг в кон-

трольных, в сезон 2021 года – $14,1 \pm 3,8$ мг/кг в опытных пробах и $1,1 \pm 0,2$ мг/кг в контрольных пробах соответственно.

Исследование динамики содержания меди в картофеле и луке показало отсутствие достоверных отличий между опытными и контрольными образцами.

Аналогично, при исследовании лука, обрабатываемого препаратом на основе сульфата меди, в день обработки производился отбор растения целиком (листья + луковичы). В 2021 году концентрация меди в опытной пробе, отобранной в день обработки составила $34,03 \pm 11,02$ мг/кг, в контрольной пробе – $4,03 \pm 2,21$ мг/кг соответственно. Различия, отмеченные в содержании меди в листьях лука, отбираемых в 2020 году также заметны, но

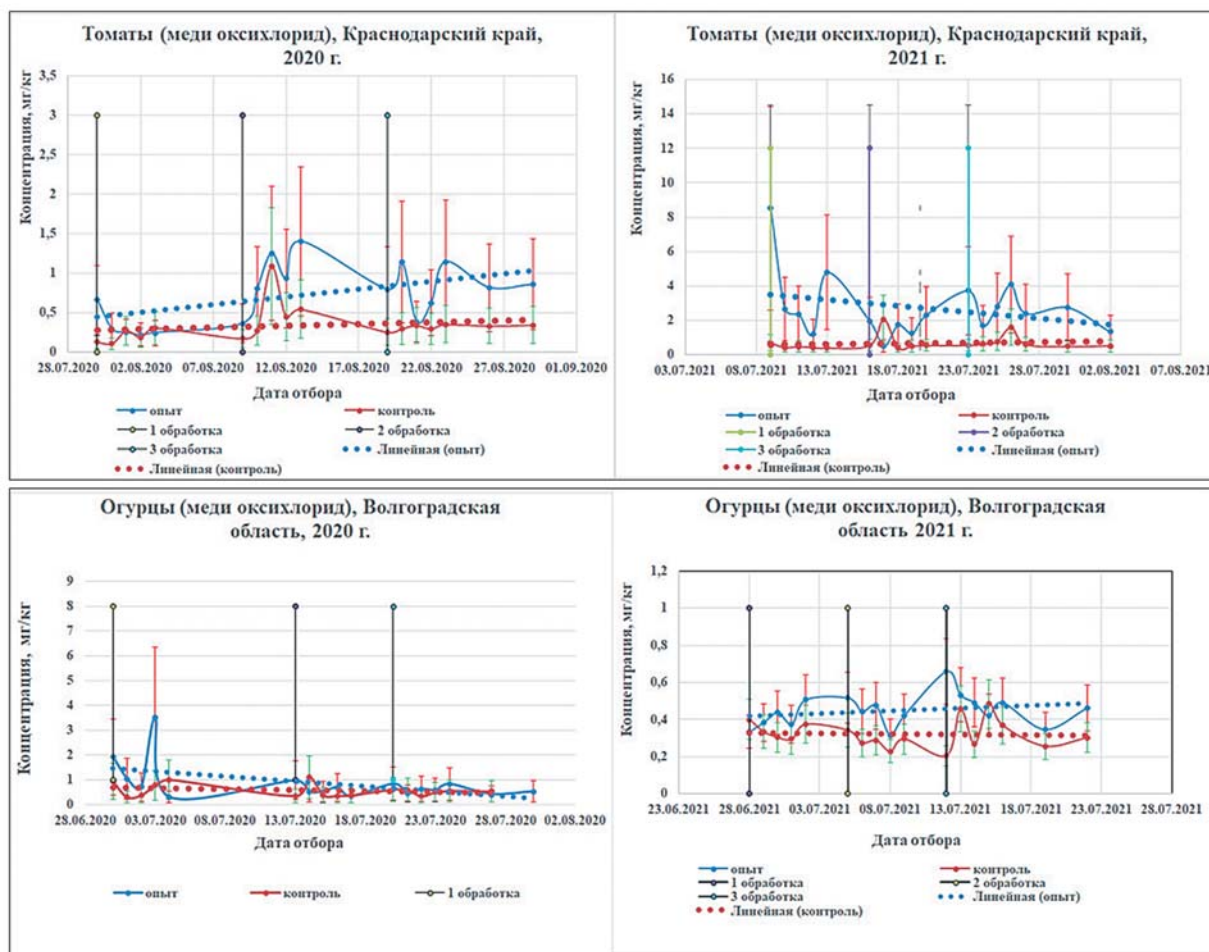


Рис. 3. Динамика содержания меди в овощной продукции при проведении расширенных исследований
Fig.3. Dynamics of copper content in vegetable products during extended studies

принимая во внимание величину разброса естественных содержаний меди в однотипных пробах, достоверных отличий между опытными и контрольными образцами не обнаружено ни в день обработки, ни при дальнейшем исследовании динамики.

Целесообразно сравнить опыты со схожими условиями исследования динамики медьсодержащих фунгицидов, рассмотрев образцы томата, обрабатываемые препаратами на основе меди сульфата в сезонах 2020-2021 года.

Данные опыты отличались от вышеописанных тем, что в соответствии с утвержденной рабочей программой проведения испытаний в части оценки эффективности в день обработки препаратом исследования зеленой массы не проводились, а сразу осуществлялся отбор образцов плодов исследуемых культур.

При этом из представленных на графиках данных видно, что обработка медьсодержащим препаратом не сказывается на содержании меди в исследуемых культурах на протяжении всего опыта, включая и день отбора непосредственно после проведения обработки: содержание меди в плодах томата в 2020 году, отобранных в день последней обработки составило $0,61 \pm 0,16$ мг/кг и $0,47 \pm 0,08$ мг/кг в опытной и контрольной пробе соответственно. В 2021 году тенденция сохраняется, а концентрация меди в день обработки составила $0,80 \pm 0,15$ мг/кг и $0,64 \pm 0,12$ мг/кг соответственно в опытной и контрольной пробах. Отдельно наблюдаемое повышение концентрации меди в опытных образцах по сравнению с

контрольными статистически не значимо на фоне разброса данных.

С целью подтверждения наблюдаемых закономерностей проведены расширенные исследования динамики накопления и разложения меди в плодах томата и огурца, отличающиеся тем, что пробы для исследования динамики содержания меди отбирали и анализировали после каждой из трех обработок, а не только после последней обработки.

Изменение содержания меди в течение вегетационных периодов при проведении расширенных опытов представлено на рисунке 3.

Помимо даты обработок, даты отбора проб для исследования, а также разброса в содержании меди в опытных и контрольных пробах, выраженный как величина относительного стандартного отклонения, на графиках отражены линии тренда линейной аппроксимации.

Зависимость, наблюдаемая при анализе содержания меди в образцах огурца и томата, отражает периодическое увеличение содержания металла в пробах, отобранных в день обработки, относительно контрольных образцов, что может быть связано с наличием еще не смывшегося препарата на поверхности обрабатываемой культуры.

Полученные результаты показывают присутствие медьсодержащих препаратов только в пробах зеленой массы, отбираемой в день обработки, что можно объяснить наличием не смывшегося препарата на поверхности наружных органов. Наблюдение в последующие

сроки после обработки показывает, что в плодах исследуемых культур при обработке медьсодержащими пестицидами накопления металла не происходит.

Также отмечены единичные случаи увеличения концентраций меди в пробах томата, не связанные с обработками, что указывает на отсутствие корреляций между проведенными опрыскиваниями и ростом содержания металла в плодах. При этом наблюдается практически полное совпадение трендов, отражающих изменение содержания меди в опытных и контрольных образцах.

Полученные данные полностью совпадают с литературными [9], а также подтверждают информацию о том, что основное поступление микроэлемента в растение происходит через корневую систему, которая также блокирует накопление избыточных концентраций в надземных органах.

Опираясь на данные, полученные при изучении гомеостаза меди в растениях [9] сделан вывод, что активное накопление элемента в плодах реализуется только на стадии формирования плода. По мере созревания поглощение меди плодами сводится к минимуму, а различие в ее содержании между плодами одного растения обусловлено механизмами перераспределения от медленно развивающегося плода к более активно растущему. Описанная закономерность сохраняется независимо от химической формы действующего вещества.

Заключение

Употребление в пищу загрязненных тяжелыми металлами овощей, в частности медью, являющийся наиболее популярным компонентом сельскохозяйственных химикатов, может стать причиной дисбаланса этого микроэлемента в человеческом организме.

Аналитическая задача определения меди в овощной продукции в настоящее время достаточно просто реа-

лизуема, основная сложность заключается в интерпретации получаемых результатов, а именно выводов о том, что избыточные концентрации элемента связаны с обработкой препаратами, а не в результате естественных процессов роста и перераспределения микроэлементов между различными органами растения.

Со статистической точки зрения заключение о присутствии препарата в исследуемых органах растения может быть сделано при установлении достоверных отличий между параллельными пробами с опытных и контрольных делянок.

Традиционный способ пробоподготовки не позволяет выявить достоверность отличий на фоне значительного разброса естественного содержания меди в исследуемом материале. Примененные в данном исследовании методические подходы позволяют получить пробы с более высокой степенью гомогенности, что позволяет проследить динамику накопления меди в растениях.

Анализируя полученные результаты, можно прийти к заключению, что обработка исследуемых культур медьсодержащими фунгицидами не приводит к увеличению содержания меди в товарной части на протяжении всего вегетационного периода, не считая пиков в день применения, что сходится с имеющимися в литературе данными о гомеостазе этого микроэлемента и подтверждает безопасность продукции после применения агрохимикатов на его основе.

Для дальнейших исследований отдельный интерес может представлять также изучение изменения содержания металлов, являющихся конкурентными по отношению к меди, что может являться маркером избытка или дефицита концентраций металла в различных частях растения. В свою очередь, становится актуальным изучение подобных закономерностей и на других видах сельскохозяйственных культур.

Об авторах:

Наталья Евгеньевна Федорова – доктор биологических наук, главный научный сотрудник отдела аналитических методов контроля, автор для переписки, analyt1@yandex.ru, fedorovane@ferisman.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8278-6382>

Марина Валентиновна Егорова – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник отдела аналитических методов контроля, analyt1@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9158-5136>

Александр Сергеевич Родионов – младший научный сотрудник отдела аналитических методов контроля, Россия, rodionovas@ferisman.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0552>

Юлия Юрьевна Богданова – ведущий инженер отдела аналитических методов контроля, bogdanovay@ferisman.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1265-287X>

About the Authors:

Natalia E. Fedorova – Dr. Sci. (Biol.) Chief Researcher of an analytical control methods, Corresponding Author, analyt1@yandex.ru, fedorovane@ferisman.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8278-6382>

Marina V. Egorova – Cand. Sci. (Biology), Senior Researcher of an Analytical Control Methods Department, analyt1@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9158-5136>

Alexander S. Rodionov – Junior Researcher of an Analytical Control Methods Department, rodionovas@ferisman.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0552>

Julia J. Bogdanova – Lead Engineer of an Analytical Control Methods Department, bogdanovay@ferisman.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1265-287X>

• Литература / References

- Husak V. Copper and copper-containing pesticides: Metabolism, Toxicity and Oxidative Stress. *Journal of Vasyi Stefanyk Precarpathian National University*. 2015;(2):38-50. DOI:10.15330/jpnu.2.1.38-50
- Сизенцов А.Н., Исайкина Е.Ю., Кван О.В., Сизова Е.В. Эффективность применения пробиотических препаратов на основе бактерий рода *Bacillus* при лечении экспериментальной интоксикации медью. *Современные проблемы науки и образования*. 2014;(3). [2. Sisetsov A.N., Isaikina E.Yu., Kvan O.V., Sizova E.V. The effectiveness of use of probiotic preparations based on bacteria of the genus *Bacillus* in the treatment of experimental copper intoxication. *Modern problems of science and education*. 2014;(3). (in Russ.)]
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах. Москва: Мир; 1989. [Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils. Moscow: Mir; 1989. (in Russ.)]
- Dahmani-Muller H., Oort F., Gelie B., Balabane M. Strategies of heavy metal uptake by three plant species growing near a metal smelter. *Environmental pollution*. 2000;109(2):231-238. DOI: 10.1016/S0269-7491(99)00262-6.

- Anjum N., Ahmad I., Valega M., Mohmood I., Gill S., Tuteja N., Duarte A., Pereira E. Salt Marsh Halophyte Services to Metal-metalloid Remediation: Assessment of the Processes and Underlying Mechanisms. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2013;44(18):2038-2106. DOI: 10.1080/10643389.2013.828271.
- Hussein H., Terry N. Phytomonitoring the unique colonization of oil-contaminated saline environment by *Limoniastrum monopetalum* (L.) Boiss in Egypt. *Environment International*. 2002;28(1-2):127-135. DOI: 10.1016/S0160-4120(02)00016-8.
- Rehman H., Liu L., Wang Q. Copper environmental toxicology, recent advances, and suture outlook: a review. *Environmental Science Pollution Research*. 2019;(26):18003-18016.
- Ramesh K., Vijay P., Rakesh P. Dynamics of mineral nutrients in tomato (*Solanum lycopersicum* L.) fruits during ripening: part I – on the plant. *Plant Physiology Reports*. 2020;26(1):1-15. DOI: 10.1007/s40502-020-00546-0.
- Иванищев В.В. Биоаккумуляция, гомеостаз и токсичность меди в растениях. *Известия ТулГУ. Естественные науки*. 2020;(1):1-9. [Ivanishchev V.V. Bioaccumulation, homeostasis and toxicity of copper in plants. *News of TulGU. Natural Sciences*. 2020;(1):1-9. (in Russ.)]