

УДК 632.951: 634.11: 634.22

СОДЕРЖАНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ИНСЕКТИЦИДА ИНСЕГАР, ВДГ (250 Г/КГ ФЕНОКСИКАРБ) В ПЛОДАХ ЯБЛОНИ И СЛИВЫ

Диденко Н.А., м.н.с., Подгорная М.Е., канд. биол. наук

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия», Краснодар, Россия

Реферат. Показана возможность определения остаточных количеств инсектицида Инсегар, ВДГ (250 г/кг феноксикарб) методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Ключевые слова: плоды яблони и сливы, Инсегар, феноксикарб, жидкостная хроматография, максимально допустимый уровень.

Summary. The possibility of determining the residual quantity of the insecticide Insegar, VDG (250 g/kg fenoxycarb) by highly effective liquid chromatography is shown.

Key words: apple and plum fruits, insecticides, Insegar, Fenoxycarb, liquid chromatography, maximum permissible level.

Введение. Вредители отряда чешуекрылых, такие как яблонная (Codling moth) и сливовая (Plum piercer) плодожорки, являются доминирующими и наиболее опасными для яблоневого и сливового агроценозов, в регионе Краснодарского края имеют три поколения и могут уничтожать до 90 % урожая [1].

Для борьбы с яблонной плодожоркой на юге России проводят 8-10 обработок инсектицидами различных химических классов. Одним из наиболее эффективных является препарат Инсегар, ВДГ, регулятор роста и развития насекомых. Применяется в системах защиты яблони и сливы в плодовых хозяйствах Краснодарского края благодаря высокой эффективности и низкой токсичности [2]. Однако динамика остаточных количеств феноксикарба в плодах была недостаточно изучена.

Инсегар, ВДГ(250 г/кг феноксикарб) является инсектицидом кишечного действия, относится к классу карбаматов, ювеноид, имитирующий функции гормонов насекомых. Обладает стерилизующим и овицидным действием, нарушает метаморфоз насекомых, воздействует на гормональную систему чешуекрылых: нарушает эмбриональное развитие яйца и блокирует окукливание гусениц старшего возраста, воздействие препарата проявляется в период перехода насекомого из одной стадии развития в другую. При соблюдении регламентов препарата плодовые культуры проявляют достаточно высокий уровень толерантности к препарату [3, 4].

Инсегар, ВДГ относится к 3 классу опасности. Однако отмечено ограничение по применению препарата в санитарной зоне рыбохозяйственных водоемов, авиационным методом, в ЛПХ [5].

Гигиенические нормативы для феноксикарба в России: ДСД – 0,05 мг/кг/сутки; МДУ плодовые семечковые – 1,0 мг/кг, плодовые косточковые – 0,01 мг/кг, виноград - 0,1мг/кг [6].

Феноксикарб используется в качестве действующего вещества в составе различных инсектицидных средств. Впервые феноксикарб был обнаружен в 1981 году. В «Справочнике пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации» в 2019 году два препарата, с действующим веществом феноксикарб, рекомендуемых для борьбы с яблонной и сливовой плодожоркой: Инсегар, ВДГ (ООО «Сингента») и Акарб, ВДГ (ООО «Агропрогресс Кэмикалс»). Также

феноксикарб входит в состав инсектицида Люфокс, КЭ (30 г/л люфенурол + 75 г/л феноксикарб) ООО «Сингента», рекомендуемого для борьбы с яблонной плодовой жук [7, 8].

Цель исследования определить уровень накопления феноксикарба в плодах яблони и сливы в регионе Краснодарского края.

Объекты и методы исследований. Объекты исследования: плоды яблони и сливы, инсектицид Инсегар, ВДГ (250 г/кг феноксикарб).

Методы исследования. В экспериментах 2017-2018 года применяли инсектицид Инсегар, ВДГ с нормой расхода 0,6 кг/га для яблони и 0,4 кг/га для сливы. Отбирали образцы плодов после последней обработки препаратом в следующей последовательности: для яблок – 0 сутки (через 5 часов после обработки), 10 сутки, 20 сутки, 30 сутки, 40 сутки; для слив – 0 сутки (через 5 часов после обработки), 10 сутки, 20 сутки, 30 сутки. Содержание остаточных количеств феноксикарба определяли в плодах яблони сорта Ренет Симиренко и сливы Кабардинская ранняя.

Пробы плодов для анализа хранили в морозильной камере при температуре -18°C , перед анализом плоды измельчали [9].

Остаточные количества феноксикарба в плодах яблони и сливы определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на жидкостном хроматографе с ультрафиолетовым детектором с переменной длиной волны (фирма Knauer, Германия), с использованием колонки хроматографической стальной длиной 15 см, внутренним диаметром 4 мм, содержащая Диасфер 110-С18 (5 мкм) (ЗАО «БиоХимМак СТ», Москва). Контроль феноксикарба в образцах яблони и сливы осуществляли по содержанию вещества после экстракции его метанолом, очистки перераспределением в системе несмешивающихся растворителей и на колонке с силикагелем.

Количественное определение проводили методом абсолютной калибровки.

Измерениям предшествовали следующие операции: очистка органических растворителей (при необходимости), приготовление растворов, подвижной фазы для ВЭЖХ, кондиционирование хроматографической колонки, установление градуировочной характеристики, подготовка колонки с силикагелем.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость высоты пика (мм) от концентрации феноксикарба в растворе ($\text{мкг}/\text{см}^3$), устанавливали методом абсолютной калибровки по 4-м растворам для градуировки, с концентрациями 0,25; 0,5; 1 и 2 $\text{мкг}/\text{см}^3$.

Объем вводимой пробы 20 мм^3 каждого градуировочного раствора.

Условиях хроматографирования:

Температура колонки: 20-25 $^{\circ}\text{C}$

Рабочая длина волны: 230 нм

Чувствительность: 0,005 ед. абсорбции на шкалу

Линейный диапазон детектирования 1 -10 нг

Для образцов сливы использовали - подвижную фазу 1: ацетонитрил - 0,005 М H_3PO_4 (65:35, по объему), скорость потока элюента: 0,8 $\text{см}^3/\text{мин}$, время удерживания феноксикарба: в диапазоне 5-6 минут.

Для образцов яблок - подвижная фаза 2: ацетонитрил - 0,01 М H_3PO_4 (50:50, по объему), скорость потока элюента: 0,9 $\text{см}^3/\text{мин}$, время удерживания феноксикарба: в диапазоне 11.50 - 14.50 минут.

При построении калибровочного графика проводили 3 параллельных измерения. Для каждой новой группы анализов проводили корректировку времени, путем введения градуировочного раствора с известной концентрацией феноксикарба.

На хроматограмме показано время выхода стандартного раствора с концентрацией 1 $\text{мг}/\text{кг}$ феноксикарба для подвижной фазы 2 (рис).

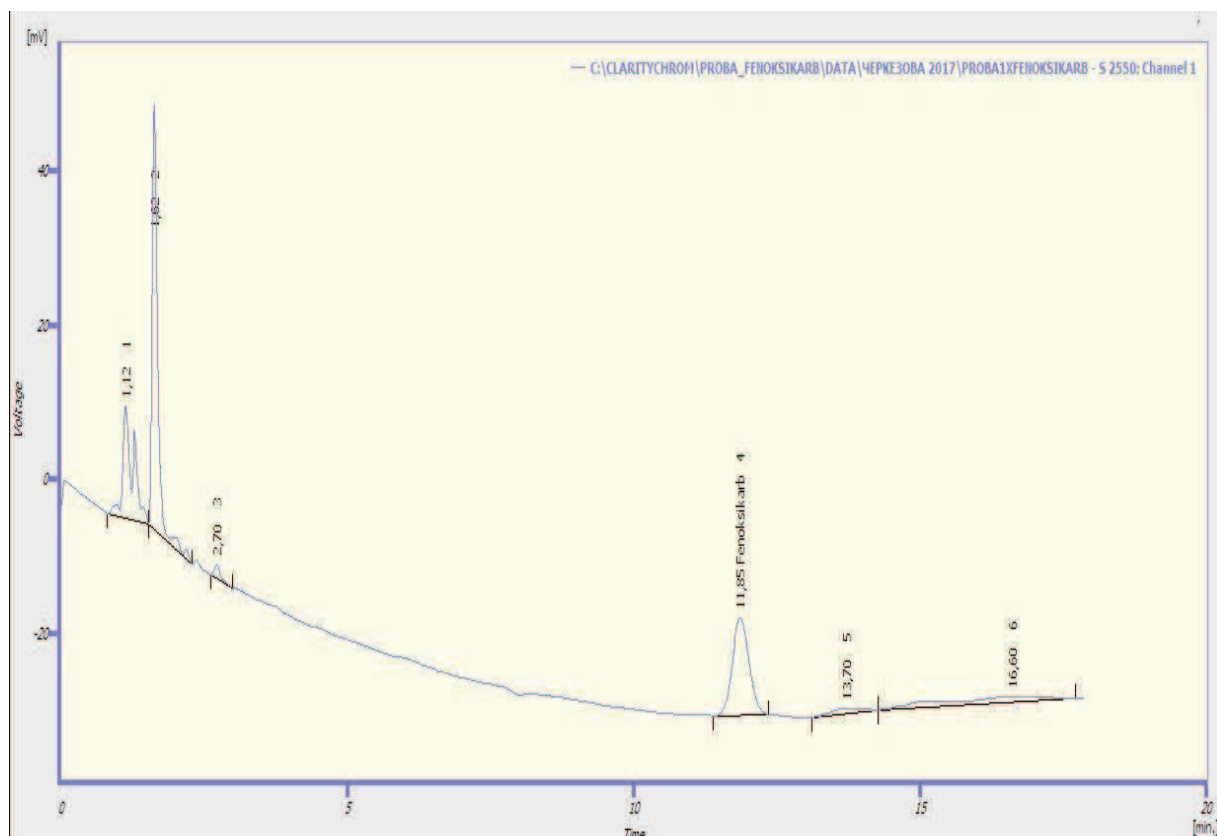


Рисунок – Стандартный раствор феноксикарба с концентрацией 1 мг/кг для подвижной фазы 2

Из хроматограммы видно, что время выхода феноксикарба для данной подвижной фазы составляет 11,85 минут. Из этого следует, что в исследуемых образцах яблони, при использовании данного элюента феноксикарб будет элюировать с колонки в заданное время.

Экстракцию феноксикарба проводили по следующей схеме: к 20г измельченного растительного сырья приливали 100 см³ метанола и гомогенизировали в течение 5 минут при 8000 об/мин. Гомогенат фильтровали на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Осадок на фильтре промывали 50 см³ метанола. Экстракт и промывную жидкость переносили в химический стакан, перемешивали, измеряли объем раствора и 1/4 его часть (эквивалентна 5 г образца) переносили в круглодонную колбу вместимостью 100 см³.

Отобранные аликвоты экстрактов плодов и ягод упаривали на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка (1-2 см³) при температуре 40°C. К водному остатку приливали 15 см³ деионизованной воды, 25 см³ насыщенного раствора хлорида натрия, перемешивали и переносили в делительную воронку вместимостью 100см³. В воронку вносили 30 см³ гексана, интенсивно встряхивали в течение 2-х минут. После разделения фаз верхний органический слой собирали в делительную воронку, а нижнюю водную фазу экстрагировали еще дважды, используя по 25 см³ гексана. Гексановые фракции объединяли, в воронку вносили 40 см³ 0,5%-ного водного раствора двууглекислого натрия и содержимое интенсивно встряхивали в течение 2-х минут. После разделения фаз нижний водный слой отбрасывали, а гексановую фракцию повторно обрабатывали 30 см³ 0,5 %-ного водного раствора двууглекислого натрия при встряхивании. После разделения фаз гексановую фракцию фильтровали через слой

безводного сульфата натрия в круглодонную колбу вместимостью 100 см³ и затем упаривали досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 30°С.

Сухой остаток в круглодонной колбе, растворяли в 2,4 см³ гексана, помещая в ультразвуковую ванну на 1 мин, добавляли 0,6 см³ этилацетата, перемешивали, вновь помещали в ультразвуковую ванну на 1 мин. Раствор наносили на подготовленную колонку. Колбу обмывали 5 см³ смеси гексан – этилацетат (8:2, по объему), которые также наносили на колонку. Колонку промывали 15 см³ смеси гексан - этилацетат (8:2, по объему) со скоростью 1-2 капли в сек., элюат отбрасывали. Феноксикарб элюировали с колонки 45 см³ смеси гексан - этилацетат (7:3, по объему), отбрасывали первые 10 см³ элюата и собирали последующие 35 см³ элюата непосредственно в круглодонную колбу вместимостью 100 см³. Раствор упаривали досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре 30°С. Остаток в колбе растворяли в 1 см³ соответствующей подвижной фазы [10].

Дальше пробу в количестве 20 мкл вводили в хроматограф для определения содержания феноксикарба.

Обсуждение результатов. Результаты исследований приведены в таблице.

Установлено, что однократное применение Инсегара, ВДГ в 2017 году в системе защиты яблони по первому поколению яблонной плодовой жорки не приводило к накоплению остаточных количеств феноксикарба в плодах яблони, на 20-е сутки ксенобиотик полностью разложился (таблица).

В 2018 году испытание Инсегара, ВДГ проводили на том же участке что и в 2017 году, но после двукратного опрыскивания по первому и третьему поколению фитофага. Установлено, что многократное применение инсектицидов с действующим веществом феноксикарб приводит к повышению содержания его остаточных количеств в плодах яблони. Выявлено, что по окончании «Срока ожидания» феноксикарб присутствует в плодах яблони в количествах, не превышающих гигиенические нормативы.

Таблица 1 – Динамика остаточных количеств феноксикарба в плодах яблони и сливы.

	Ренет Симиренко				Кабардинская ранняя	
	2017 год		2018 год		2018 год	
Дата отбора проб	Контроль, мг/кг	Инсегар, мг/кг	Контроль, мг/кг	Инсегар, мг/кг	Контроль, мг/кг	Инсегар, мг/кг
0 сутки	н/о	0,52	н/о	3,322	н/о	0,399
10 сутки	н/о	0,15	н/о	2,098	н/о	0,054
20 сутки	н/о	н/о	н/о	0,520	н/о	н/о
30 сутки	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
40 сутки	н/о	н/о	н/о	н/о	-	-
МДУ	1,0				0,01	

В плодах сливы содержание остаточных количеств токсиканта на 20-е сутки после двукратного применения Инсегара, ВДГ не отмечалось.

Выводы. Из полученных опытным путем данных следует, что инсектицид Инсегар, ВДГ полностью разлагается к 20-30 суткам после двукратной обработки. Но следует отметить, что после многократного использования на одном и том же участке имеет тенденцию к повышению концентрации в плодах

Литература

1. Черкезова С.Р. Разработка технологии защиты яблоневого сада против комплекса чешуекрылых вредителей в условиях погодных стрессов / Плодоводство и виноградарство Юга России. ФГБНУ СКФНЦСВВ №55(1), 2019 г. с. 107-119. <https://elibrary.ru/item.asp?id=36776801>
2. Прах С.В. Малотоксичные инсектициды для борьбы со сливовой плодовой жуккой/ "Защита и карантин растений" (Москва), 2018 г, с.24-25 <https://elibrary.ru/item.asp?id=35000768>
3. Буров В.Н. Синтетические аналоги гормонов // Гормональная регуляция развития насекомых. Труды Всес. энтомол. о-ва. JL: Наука, 1983. Т. 64. с. 128-139.
4. Грапов А.Ф., Пушина М.Я. Регуляторы роста и развития насекомых в качестве инсектицидов // Агрохимия. 1988. № 11, С. 119-136.
5. <https://www.syngenta.ru/products/crop-protection/insecticides/insegar>
6. Главный государственный санитарный врач Российской Федерации. Постановление от 10 мая 2018 года №33 Об утверждении гигиенических нормативов ГН 1.2.3539-18 «Гигиенические нормативы содержания пестицидов в объектах окружающей среды (перечень)»
7. P.W. Shaw, Efficacy and timing of insecticides for the control of San Jose scale on apple/ P.W. Shaw, S.J. Bradley and J.T.S. Walker/ Organics and Biocontrol, New Zealand Plant Protection Society (Inc.), 2000
8. Справочник пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации - М.: Из-во Листерра, 2019. - с. 134.
9. МУ 2051-79 Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов. 1979 г.
10. МУК 4.1.2272-07 Определение остаточных количеств феноксикарба в яблоках, сливах и винограде методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. - М. 2009 г.