

СИСТЕМА БИОТРАНСФОРМАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ФУНГИЦИДОВ В ЭКОСИСТЕМЕ АМПЕЛОЦЕНОЗОВ «ПОЧВА-ВИНОГРАД»

Воробьева Т.Н., д-р с.-х. наук, Подгорная М.Е., канд. биол. наук, Белков А.С., аспирант

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

Реферат. Предложена и обоснована система биотрансформации органических фунгицидов триазольной группы в почве виноградных насаждений, учитывающая их миграцию в экосистеме почва-растение-виноград.

Ключевые слова: виноградник, биотрансформация, органические фунгициды, система, почва, виноград, миграция, аккумуляция

Summary. The system of biotransformation of organic fungicides of the tri-azole group in the soil of vineyards and their migration in the soil-plant-grape ecosystem has been substantiated.

Key words: vineyard, biotransformation, organic fungicides, system, soil, grapes, migration, accumulation

Введение. В почве непрерывно действуют процессы синтеза и разрушения органического вещества в круговороте элементов зольного и азотного питания растений, одновременно с неполной детоксикацией и выносом токсичных веществ [1, 2, 3]. Происходящие процессы увеличивают воздействие опасных токсикантов на экологическое состояние виноградных насаждений, отмечается загрязнение почвы, что взаимосвязано с пищевой безопасностью виноградовинодельческой продукции [4, 5].

Выполнение работ по обоснованию системы биотрансформации органических фунгицидов триазольной группы, при многолетнем их использовании на виноградниках против грибных болезней, накопление их токсичных остатков в почве и продукции не теряет своей актуальности. Выявление их биотрансформации в почве с последующей миграцией в виноград позволяет определить оптимальные сроки проведения защитных мероприятий и контроля накопления почвенных токсичных остатков фунгицидов в виноградовинодельческой продукции.

В научном обзоре присутствует незначительная информация об аккумуляции почвой фунгицидов триазольной группы и практически отсутствие работ по изучению их миграции из почвы в виноград [6, 7, 8]. Обосновать систему почвенной биотрансформации используемых на виноградниках органических фунгицидов триазольной группы, получить новые знания по изучаемому вопросу послужило целью данной работы.

Объекты и методы исследований. Объекты изучения – промышленные насаждения технических сортов на виноградниках Тамани (3 отделение АО агрофирма «Южная») и Черноморского побережья (ООО «Мезыбь», ООО «Лазурная Ягода», ООО «ГунькоВВ», ООО «Абрау-Дюрсо»), обрабатываемые фунгицидами триазольной группы (Фалькон, Универсал, Колосаль, Колосаль Про).

На промышленных насаждениях Тамани (схема посадки 4×2 м, формировка двусторонний кордон, 5 га, насаждения 2010 года) исследования проводились на участке разме-

ром делянки 5 га, с защитной полосой 10 м, в 3-кратной повторности (лабораторно-полевой опыт № 1):

1 вариант – обработки виноградника изучаемыми фунгицидами не проводились в сезон 2018-2019 гг.;

2 вариант – виноградник обрабатывался препаратами Колосаль, Колосаль Про в сезон 2018-2019 гг.

На виноградниках Черноморского побережья исследования проводились в нескольких специализированных хозяйствах (лабораторно-полевой опыт № 2):

1 вариант – обработки виноградников изучаемыми фунгицидами не проводились в сезон 2018-2019 гг.;

2 вариант – виноградные участки обрабатывались препаратом Фалькон в сезон 2018-2019 гг.

Закладка лабораторно-полевого опыта и определение остатков пестицидов в отобранном для анализа материале проводились по утверждённым методикам [9, 10]. В экспериментах применялся современный запатентованный метод эколого-токсикологического мониторинга [11], отбор проб почвы и винограда, расчет выходных данных – по специализированным методическим указаниям [10, 12]. В группы определяемых фунгицидов вошли составляющие их действующие вещества (д.в.) – тебуконазол, спироксамин, триадименол, пропиконазол. Определение остаточных количеств д.в. в пробах винограда и почвы проводили по общепринятым методикам [13].

Используемые приборы и оборудование – газовый хроматограф «Цвет 500М» с модулем управления «Хромос ИРМ-10» с термоионным детектором; атомно-абсорбционный спектрофотометр «Квант – АФА», колориметр фотоэлектрический КФК-2, рН-метр «Эксперт-001», рефрактометр RL3, хроматограф жидкостный «KNAUER» укомплектованный блоком управления Smartline Manager 5000, градиентным насосом Smartline 1000 с вакуумным дегазатором WellChrom, спектрофотометрическим детектором Smartline UV 2550.

Лабораторные работы выполнены в испытательной эколого-токсикологической лаборатории, центре коллективного пользования ФГБНУ СКФНЦСВВ и в лаборатории НИИ прикладной экспериментальной экологии ФГОУ ВО «Кубанский ГАУ имени И.Т. Трубилина». Для обработки экспериментального материала использовали программы (Microsoft Excel 2010; Statistica 6.0 for Windows).

Обсуждение результатов. Грибными болезнями поражаются все зеленые части растения – листья, побеги, соцветия, молодые ягоды, усики. Особенно опасно проявление болезней на соцветиях и зеленых ягодах, поэтому важны ранние своевременные обработки, проведению которых часто препятствуют погодные условия, что приводит к снижению защитного эффекта применяемых фунгицидов. Эпифитотийное развитие грибных болезней особенно опасно, если оно вызывается новыми расами с высокими патогенными свойствами, и в этом случае с наибольшей эффективностью работают органические фунгициды триазольной группы. Минимальное число рекомендуемых обработок не всегда дает желаемые результаты, а максимальное – значительно увеличивает опасность загрязнения почвы и продукции [14-17].

Экотоксикологическую опасность для экосистемы ампелоценозов представляют препараты, характеризующиеся выраженным метаболизмом, кумулятивными и персистентными свойствами [15, 18, 19]. Изучаемые и представленные в работе триазолы [4, 12, 18] представляют сложные структуры в виде смесей стереоизомеров, обладающих большой защитной эффективностью по спектру подавляемых патогенов в борьбе с гриб-

ными болезнями. Их однокомпонентный, двухкомпонентный (Колосаль Про, КЭ) и трехкомпонентный (Фалькон, КЭ) состав д.в. указывает на необходимость определения количественной модификации каждого из компонентов, составляющих структуру конкретного фунгицида (табл. 1).

Таблица 1 – Структура фунгицидов триазольной группы по (д.в.)

Фунгициды	Действующее вещество (д.в)	Количество (д.в), г/кг; мг/л
Фалькон, КЭ	Спироксамин+тебуконазол+триадименол	(250+167+43) г/л
Универсал, СП	Тебуконазол	500 г/кг
Колосаль, КЭ	Тебуконазол	250 г/л
Колосаль Про, КМЭ	Пропиконазол+тебуконазол	(300+200) г/л

При определении степени накопления фунгицидов в почве промышленных насаждений на опытных участках, в период проводимых исследований, обработки изучаемыми фунгицидами проводились по существующему регламенту, регулировалось лишь число обработок, что зависело от степени поражения растения грибными болезнями. В годы эпифитотий, а порой и для профилактики, обработки виноградников изучаемыми препаратами проводились в течение всего периода вегетации. Применение препаратов (0,3 -0,4 кг (л)/га) и число обработок (не более 4-х) не превышали установленных норм (табл. 2).

Таблица 2 – Регламенты применения фунгицидов на виноградниках

Фунгицид	Санитарно-гигиенические регламенты, мг/кг (по д.в.)		Кратность обработок	Норма расхода	
	почва (ПДК)	продукция (МДУ)		кг (л)/га	д.в. г/кг (л) рабочей смеси
Виноградные насаждения					
Фалькон, КЭ	0,4+0,4+0,02	2,0+2,0+2,0	4	0,4	250+167+43
Универсал, СП	0,4	2,0	4	0,3	500
Колосаль, КЭ	0,4	2,0	4	0,4	250
Колосаль Про, КМЭ	0,4+0,4	2,0	4	0,3	300+200

На опытном участке промышленных виноградниках Тамани определялись токсичные остатки триазолов в почве, где обработки ими предшествующие 2 года (2018-2019 гг.) были заменены другими фунгицидами, входящих в группу препаратов против грибных болезней винограда (табл. 3).

Таблица 3 – Длительность сохранения в почве токсичных остатков д.в. фунгицидов триазольной группы на виноградниках Тамани (опыт № 1, 1-ый вариант)

Концентрация фунгицидов по д.в. в почве, мг/кг (2018 /2019 гг.)			
Фунгициды/д.в	ПДК мг/кг	Весна (до обработок)	Осень (после обработок)
Фалькон, КЭ/ Спироксамин	0,4 ОДК	0	
Тебуконазол	0,4 ОДК	1,28±0,039	1,24±0,041
Триадименол	0,02	0,19±0,036	0,08±0,003
Универсал, СП/ Тебуконазол	0,4	1,87±0,054	1,66±0,072
Колосаль, КЭ/ Тебуконазол	0,4	0,99±0,029	0,95±0,058
Колосаль Про, КМЭ/ Пропиконазол	0,2 ОДК	1,06±0,021	0,55±0,042
Тебуконазол	0,4	1,33±0,029	1,23±0,048

В условиях, сложившихся на участках длительно эксплуатируемых виноградников, под полным разложением пестицидов (деградацией) в почве обычно понимается их разрушение в результате химических и биохимических реакций с образованием практически нетоксичных продуктов. Однако, даже благоприятные для деградации пестицидов метеорологические факторы (высокая температура воздуха, осадки и др.) не обеспечивают полного распада стойких токсичных веществ, особенно в условиях их долгой эксплуатации.

Нужно отметить, что в работах современных авторов [6, 15, 20] не находят место исследования, касающиеся инактивации ксенобиотиков в почвенных системах многолетних насаждений.

Во 2-м варианте опыта № 1 на винограднике специализированного хозяйства Тамани определялись токсичные остатки фунгицидов Колосаль, КЭ и Колосаль Про, КМЭ, обработки которыми проводились ранее и в период исследований. Это увеличило количество токсичных остатков в почве несмотря на то, что число обработок в 2018 и 2019 году было в 2 раза меньше максимально рекомендуемых (табл. 4).

Таблица 4 – Длительность сохранения в почве токсичных остатков д.в. фунгицидов триазольной группы на виноградниках Тамани (опыт №1, 2-ой вариант)

Концентрация фунгицидов по д.в. в почве, мг/кг (2018 / 2019гг)			
Фунгицид/д.в.	ПДК мг/кг	Весна (до обработок)	Осень (после обработок)
Колосаль, КЭ/ Тебуконазол	0,4	0,99±0,031	1,96±0,062
Колосаль Про, КЭ/ Пропиконазол	0,2 ОДК	1,04±0,017	1,27±0,046
Тебуконазол	0,4	1,33±0,025	2,31±0,061

В обоих вариантах опыта №1 отмечается, что физико- химические свойства, структура и недостаточная микробиологическая активность почвы не могли обеспечить полноценную детоксикацию токсичных остатков триазолов, то есть их разрушение в результате химических и биохимических реакций с образованием практически нетоксичных продуктов. Быстрой детоксикации в почве подвержен спироksamин, д.в. входящее в состав фунгицида Фалькон, КЭ. Замедленно и неполноценно разрушается в почве, не достигая безопасных уровней, тебуконазол.

На выборочных участках виноградников, расположенных в Черноморской зоне виноградарства, длительно обрабатываемых изучаемыми триазолами, где обработки ими в сезон 2018-2019 гг не проводились, рассматривался процесс их биотрансформации по результатам проведенных анализов. Перерыв в обработках триазолами незначительно повлиял на снижение их токсичных остатков в почве, обнаруживались все д.в. их состава, за исключением спироksamина (табл. 5), что подтверждает закономерность процесса биотрансформации этих фунгицидов в почве на виноградниках Тамани.

Таблица 5 – Длительность сохранения в почве токсичных остатков д.в. фунгицидов триазольной группы на виноградниках Черноморского побережья (опыт № 2, 1-ой вариант)

Концентрация фунгицидов по д.в. в почве, мг/кг (2018 /2019 гг.)			
Фунгициды/д.в.	ПДК мг/кг	Весна (до обработок)	Осень (после обработок)
Фалькон, КЭ/ Спироksamин	0,4 ОДК	0	
Тебуконазол	0,4 ОДК	1,28±0,042	1,17±0,038
Триадименол	0,02	0,16±0,037	0,05±0,002
Универсал, СП/ Тебуконазол	0,4	1,99±0,056	1,82±0,069
Колосаль, КЭ/ Тебуконазол	0,4	0,99±0,029	0,96±0,058
Колосаль Про, КМЭ/ Пропиконазол	0,2 ОДК	1,13±0,022	0,61±0,041
Тебуконазол	0,4	1,39±0,028	1,30±0,051

Токсичные остатки анализировались в почве, где интенсивно применялись изучаемые триазолы, включая сезон 2018-2019 гг. (2-й вариант опыта № 2). Были проведены 2 обработки препаратом Фалькон, КЭ в рекомендуемой дозировке.

Триазолы относятся к органическим фунгицидам системного действия, обладающим избирательностью для различных видов грибных заболеваний [16, 21]. Они медленно разрушаются в почве, проникают в корни и далее в растения, передвигаясь акропетально, сорбируются листьями и накапливаются в винограде. Аккумуляция и депонирование агротоксикантов растением способствуют неизбежному их попаданию в виноград и продукты его переработки [22].

На виноградниках аккумулируемые почвой токсичные остатки тебуконазола, триадименола и пропиконазола, за исключением спироksamина, не подвергаются полноценной биотрансформации до безопасных уровней и сохраняются в почве весной до обработок ими в период следующей вегетации более 4 ПДК по показателям их исходной формы (табл. 6).

Таблица 6 – Длительность сохранения в почве токсичных остатков д.в. фунгицидов триазольной группы на виноградниках Черноморского побережья (опыт № 2, 2-ой вариант)

Концентрация фунгицидов по д.в. в почве, мг/кг (2018/2019 гг.)			
Фунгицид/д.в	ПДК мг/кг	Весна (до обработок)	Осень (после обработок)
Фалькон, КЭ/ Спироксамин	0,4 ОДК	0	
Тебуконазол	0,4 ОДК	1,25±0,044	2,11±0,047
Триадименол	0,02	0,15±0,036	0,56±0,003

Длительность их активности в опасных концентрациях в почве обрабатываемых участков сказывается на пищевой безопасности продукции. Отбор винограда для анализа проводился в период полной зрелости на участках обоих вариантов опыта. Там, где обработки триазолами (2018-2019 гг.) не проводились (первые варианты опытов № 1 и № 2), в винограде с этих участков обнаруживались токсичные остатки д.в. триазолов, мигрирующих из почвы через растение в виноград.

На обработанных триазолами виноградниках было определено количество токсичных остатков каждого действующего вещества, мигрирующего из почвы при постоянных обработках, что не исключает дополнительное загрязнение винограда токсичными остатками (2-е варианты опытов № 1 и № 2). При постоянных обработках, включая текущий период, определено суммарное количество токсичных остатков в винограде (2-ой вариант опытов №1 и №2) (табл. 7).

Остаточные количества фунгицидов по д.в. в полном составе обнаруживаются в винограде при ежегодном их применении. В винограде, где обработки в текущем году не проводились, обнаруживаются мигрирующие из почвы токсичные остатки всех структурных форм изучаемых фунгицидов [12]. Токсичные остатки спироксамина, при полноценной его деградации в почве, в винограде не обнаруживались.

Таблица 7 – Миграция аккумулируемых почвой токсичных остатков д.в. фунгицидов триазольной группы на виноградниках Тамани и Черноморского побережья (средние данные 2018-2019 гг.)

Концентрация фунгицидов в винограде, мг/кг			МДУ, мг/кг
Фунгицид	1	2	
Фалькон			2,0
Спироксамин	0,79±0,021	0	
Тебуконазол	0,99±0,017	0,18±0,038	
Триадименол	1,57±0,019	0,37±0,041	
Универсал, СП			2,0
Тебуконазол	1,23±0,021	0,31±0,010	
Колосаль, КЭ			2,0
Тебуконазол	1,15±0,013	0,22±0,024	
Колосаль, ПРО, КЭ			2,07.0 сок 1.0 2,0
Пропиконазол	1,24±0,017	0,33±0,019	
Тебуконазол	1,06±0,013	0,31±0,017	

1-токсичные остатки д.в. при ежегодной обработке

2-миграция токсичных остатков д.в. из почвы.

Пищевая безопасность продукции оценивается существующими в настоящее время нормами (МДУ), которые изменились с 2015 года в сторону многократного увеличения. В санитарно-гигиенических нормативах не учитывается суммарное количество токсичных остатков д.в., входящих в состав фунгицида. Их остаточные количества оцениваются по каждому из них. Эти два фактора, учитывающие пищевую безопасность продукции по существующим требованиям, не позволяют дать ей объективную качественную оценку.

Прогнозируемая эколого-экономическая эффективность предложенной системы на базе полученных данных в период исследований 2018-2019 гг. представленной выполненной работы позволит:

- снизить производственные затраты на обработки виноградников, пораженных грибными болезнями на 45 %; деградационные процессы в почве на 35 % и 1,5 раза уменьшить миграцию д.в. хиральных фунгицидов из почвы в виноград;
- повысить продуктивность растений на 10 %; пищевую безопасность и пищевую ценность продукции отрасли – на 15 %.

Необходимость системной биотрансформации хиральных соединений органических фунгицидов триазольной группы (Фалькон, КЭ; Универсал, СП; Колосаль, КЭ; Колосаль Про, КМЭ) при многолетнем их использования на виноградниках против грибных болезней обосновывается следующим:

- частотой встречаемости доминирующих грибных болезней, контролируемых фунгицидами триазольной группы;
- хорошим защитным эффектом триазолов, в виду сложной структуры, входящих в их состав стереоизомеров (пропиконазол, триадименол, тебуконазол);
- длительностью сохранения смесей стереоизомеров в экосистеме обрабатываемых участков, снижающих в почве активность процесса их деградации до безопасных уровней;
- загрязненностью виноградников фунгицидами триазольной группы, трансформирующихся в персистентные токсичные метаболиты в почве и винограде;
- аккумуляцией почвой, спустя 12 месяцев после последней обработки, остатков д.в. органических фунгицидов (пропиконазол, триадименол, тебуконазол) от 2,5 до 4,8 ПДК;
- миграцией по экологической цепи почва- растения -виноград до 0,38 мг/кг при МДУ 2,0 мг/кг;
- слабой степенью утилизации органических фунгицидов в природных сообществах, аккумулирующей их почвы;
- последствиями агротехнических приёмов возделывания виноградной культуры, применяемых без учёта их взаимоотношений в системе «почва – растение – виноград».

Заключение. Грибные болезни виноградных насаждений в годы эпифитотий приводят к потере до 80 % урожая. Патогенны и их новые виды контролируются фунгицидами триазольной группы (Фалькон, КЭ; Универсал, СП; Колосаль, КЭ; Колосаль Про, КМЭ), обеспечивая хороший защитный эффект. Смесей стереоизомеров д.в. в составе фунгицидов (пропиконазол, триадименол, тебуконазол) аккумулируются почвой, мигрируют в виноград. Этим дополняется количество токсичных остатков, загрязняющих виноград после обработок.

Представленная система биотрансформации триазолов в почве, подтверждённая полученными экспериментальными данными, позволяет при техногенной нагрузке определить не влияющие на пищевую ценность и безопасность виноградовинодельческой продукции сроки и число обработок ими виноградников, а также при гигиенической оценке виноградной продукции учитывать не только загрязнённость винограда при обработках триазолами, но и их остатки, мигрирующие по экологической цепи почва – растение – ягоды.

Литература

1. Handelsman J. Metagenomics application of genomics to uncultured microorganisms // *Microbiol. Mol. Biol.* 2014. Vol. 68. P. 669-685.
2. Подгорная, М.Е. Влияние обработок инсектицидов и регулятора роста Атоник 33 Плюс на агробиологические и качественные показатели яблони сорта Голден Делишес // *Вестник АПК Ставрополья*. 2016. №2 (22). С. 227-232
3. Воробьева Т. Н. Динамика экологических проявлений петиционного техногенеза в экосистеме ампелоценоза // *Вестник РАСХН*. 2011. № 2. С. 59-61.
4. Воробьева Т.Н., Подгорная М.Е. Трансформация фунгицида Фалькон в экосистеме почва – виноград // *Вестник АПК Ставрополья*, 2017. № 2. С. 185- 187.
5. Егоров Е.А., Воробьева Т.Н., Ветер Ю.А. Продуктивный потенциал промышленных виноградников // *Аграрная наука*. № 1. 2007. С. 18-21.
6. *Агроэкология* / В.А. Черников, Р.М. Алексахин, А.В. Голубев и др.; под ред. В.А. Черникова, А.И. Чекереса. М.: Колос, 2000. 536 с.
7. Fox R., Straub M. Vielfaltige Begrundung, eine wichtige Grundlage fur den inter grierten Weinbau // *Winzen*. 1993. Yg. 48- 49. S 13-18.
8. Zubilloge H.V., Scrociano I.Z., Puccix A.E. Organochlonine pesticide contents of tributories into Blanca Bay, Argentina // *Water, Air, a soil Pollution*. – 1987. – №32, №1-2. – P. 43-53.
9. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. М.: Агропромиздат, 1985. 351 с.
10. Воробьева Т.Н., Волкова А.А. Контроль и сохранение экосистемы: методические указания и научно-практические рекомендации. Краснодар: ООО «Просвещение – Юг», 2009. 42 с.
11. Способ эколого-токсикологического мониторинга виноградников: патент РФ № RU 2380888 / Т.Н. Воробьева, Г.А. Ломакина, А.Н. Макеева А.А. Волкова; заявл. 2008.02.26; опубл. 2010.02.10.
12. Воробьева Т.Н., Ветер Ю.А., Макеева А.Н. Идентификация, трансформация и транслокация фунгицидов в почве и винограде // *Виноделие и виноградарство*. 2008. № 3. С. 32-33.
13. Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: Сборник. М.б. Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2011. 115 с.
14. Воробьева Т.Н., Белков А.С. Биотрансформация фунгицидов триазольной группы в экосистеме почва виноград // *Агротехнический метод защиты растений: материалы 8-ой международной научно-практической конференции (19-23.06.2017)*. Краснодар, 2013. С. 90-93.
15. Schlosserova I. Contamination of soils in the stovak republic by persistent pesticides and their transport in soil-plant system // *Sci. Fotal Environment*. – 1998. – V. 123/124. – P. 491-501
16. Тютюрев С.Л. Механизмы действия фунгицидов на фитопатогенные грибы. СПб.: Нива, 2010. 172 с.
17. Omar N.H., Mohd M., Mohd N, Nor I. M., Zakaria L. Characterization and pathogenicity of Fusarium species associated with leaf spot of mango (*Mangifera indica* L.) Nurul Husna Omar // *Microbial Pathogenesis*. 2018. –P. 114, 362–368.
18. Воробьева Т.Н., Подгорная М.Е., Белков А.С. Кумулятивность, персистентность и трансформация хиральных соединений фунгицидов в экосистеме ампелоценозов // *Научные труды ФГБНУ СКФНЦСВВ*. Т. 15. Краснодар: СКФНЦСВВ, 2018. С. 101-104.
19. Frehse H. The perspective of persistence / H. Frehse // *Proc. BCPC Symposium: Persistence of insecticide and herbicides*. 1976. – P.1-39.
20. Тихонович И.А., Проворов Н.А. Симбиозы растений и микроорганизмов: молекулярная генетика агросистем. СПб.: Изд-во С. Петербургского университета, 2009. 210 с.
21. Chang K, Hwang S, Conner R, Ahmed H, Zhou Q, Turnbull G, Strelkov S, McLaren D, Gossen B. First report of *Fusarium proliferatum* causing root rot in soybean (*Glycine max* L.) in Canada // *Crop Protection*. 2015. – P. 67, 52–58.
22. Воробьева Т.Н., Прах А.В., Белков А.С. Пищевая ценность винограда технических сортов // *Научный журнал КубГАУ*, №129(05), 2017. С. 317-325. <http://ej.kubagro.ru/2017/03/pdf/29.pdf>