

УДК / UDC 632.95.028:543.062:543.54

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ СОДЕРЖАНИЯ ОСТАТКОВ ЗОКСАМИДА В СОКЕ
ВИНОГРАДНЫХ ЯГОД ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ЛОЗЫ ФУНГИЦИДНЫМ ПРЕПАРАТОМ
ПЕРГАДО ЗОКС**

STUDY THE DYNAMICS OF CONTENT OF ZOXSAMIDE'S RESIDUES IN GRAPE VINES
JUICE AFTER TREATMENT USING FUNGICIDE PERGADO ZOKS

Макеев А.М.* , Дубовая Л.В., Талалакина Т.Н.

Makeev A.V.* , Dubovaya L.V., Talalakina N.N.

**Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии,
Московская область, Россия**

All Russian Research Institute of Phytopathology, Moscow Region, Russia

*E-mail: makeev@vniif.ru

АННОТАЦИЯ

В результате исследования динамики остаточных количеств зоксамида в соке и ягодах винограда после двукратной обработки виноградной лозы препаратом Пергадо Зокс, ВДГ (240 г зоксамида + 250 г мандипропамида в 1 кг препарата) в рекомендуемой максимальной дозе 0,6 кг/га установлено, что остаточные количества зоксамида обнаруживаются в ягодах в течение месяца после окончания обработок при пределе обнаружения фунгицида 0,02 мг/кг, и не обнаруживаются в соке ягод в момент сбора урожая.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Зоксамид, капиллярная газожидкостная хроматография, остаточные количества пестицидов, виноград.

В начале XXI века фирмой Rohm & Haas (теперь Dow AgroSciences) был разработан и запатентован новый фунгицид из класса бензамидов – зоксамид (3,5-дихлор-N-(3-хлор-1-этил-1-метил-2-оксипропил)-4-метилбензамид). Это вещество эффективно против фитопатогенных Oomycetes, включая вид *Phytophthora infestans*, вызывающий фитофтороз картофеля и томатов, а также против возбудителей ложной мучнистой росы на луке и бахчевых культурах, мильдью на винограде. Фунгицид мало токсичен для теплокровных ($LD_{50} > 5000$ мг/кг), нетоксичен для диких животных, птиц, рыб, дождевых червей и водорослей и не обладает мутагенным или тератогенным действием. Зоксамид проникает в поверхностные ткани растения, но обладает слабой подвижностью, хотя имеет трансламинарную подвижность, слабо метаболизируется в растениях и в течение длительного времени проявляет защитную и искореняющую активность. Вещество гидролитически стабильно в кислой и щелочной средах, в присутствии света в водных фотолитических условиях умеренно устойчиво. В биологически активных почвах в аэробных условиях зоксамид разрушается достаточно быстро, показатель DT_{50} варьирует от 2 до 10 дней. Механизм действия фунгицида связан с подавлением деления ядра [1-5]. Для борьбы с мильдью на виноградниках за сезон проводят две обработки при норме расхода препарата не более 0,6 кг/га. Обычно первую обработку проводят при появлении симптомов болезни, а следующую с 10-14-дневным интервалом. Способ применения фунгицида: сплошное опрыскивание, расход рабочей жидкости 1000 л/га.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Обработки в посадках виноградной лозы сорта Рислинг, выращиваемой в Краснодарском крае, проводили дважды – 30.06. и 09.07. (последняя обработка проводилась в конце формирования грозди).

Отбор проб проводили согласно требованиям «Унифицированных правил отбора проб сельскохозяйственной продукции, пищевых продуктов и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» [6]. Сок получали из ягод, отобранных в момент уборки урожая.

Образец измельченных ягод (20 г) гомогенизировали в 100 мл 80% водного ацетона 3 мин при 8000 об./мин., гомогенат фильтровали и промывали ацетоном. Фильтрат и промывную жидкость объединяли и доводили объем экстракта ацетоном до 200 мл. Аликвоту раствора (50 мл), эквивалентную 5 г образца, разбавляли деионизованной водой и проводили переэкстракцию и адсорбционную хроматографию на силикагеле для дальнейшей очистки экстракта. Отобранные алиquotы упаривали на ротационном вакуумном испарителе до водного остатка (4 - 8 мл) при температуре не выше 40°C. Водный остаток экстрагировали гексаном. После разделения фаз верхний органический слой фильтровали через слой безводного сульфата натрия. Операцию экстракции водной фазы и обезвоживания органического слоя проводили еще дважды. Объединенную органическую фазу упаривали досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40°C и подвергали дополнительной очистке на колонке с силикагелем. Остаток после упаривания растворяли в 2 мл смеси гексан-ацетон (9:1, по объему), инкубируя в ультразвуковой ванне 1 мин, растворы наносили на колонку с силикагелем, которую сначала промывали 25 мл гексана со скоростью 1 - 2 капли в секунду, промывной раствор с колонки отбрасывали, а затем элюировали зоксамид 30 мл смеси гексан-ацетон (8:2, по объему), собирая элюат непосредственно в круглодонную колбу для упаривания. Раствор упаривали досуха на ротационном вакуумном испарителе при температуре не выше 40 °С. Сухие остатки экстрактов растворяли в 10 мл ацетона с обработкой ультразвуком в течение 1 мин и анализировали растворы на содержание зоксамида с помощью капиллярной ГЖХ [7] на хроматографе «Кристалл 2000М», используя капиллярную колонку (30 м x 0,32 мм) с нанесенной пленкой диметилполисилоксана (0,5 мкм). Температуры: электрозахватного детектора - 310 °С; испарителя - 270 °С. Температура термостата колонки программированная: начальная 190 °С, 1 мин; нагрев со скоростью 25 градусов в минуту до температуры 245 °С; нагрев со скоростью 3 градуса в минуту до 255 °С, 5 мин; нагрев со скоростью 20 градусов в минуту до 280 °С, 5 мин. Расход газов: газа-носителя (гелий, азот) - 2,3 мл/мин; поток поддува - 30 мл/мин. Деление потока: 1:4. Объем вводимой пробы: 1 мл. Линейный диапазон детектирования: 0,01 - 0,1 нг. Образцы, дающие пики большие, чем градуировочный раствор с концентрацией 0,1 мкг/мл, разбавляли ацетоном. Содержание зоксамида в пробе (X , мг/дм³, мг/кг) рассчитывали методом абсолютной калибровки по формуле: $X = C \times V / m$, где C - концентрация зоксамида, найденная по градуировочной характеристике в соответствии с величиной площади хроматографического пика, мкг/мл; V - объем экстракта, подготовленного для хроматографирования, мл; m - масса анализируемой части образца, соответствующая доле экстракта, использованной для очистки на колонке с силикагелем и последующего хроматографического определения (г). Средняя полнота извлечения зоксамида составляла 89,9%, стандартное отклонение - 2,88%, доверительный интервал среднего результата $\pm 1,53\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В связи с тем, что последнюю обработку фунгицидом Пергадо Зокс, ВДГ на виноградниках рекомендуется проводить не позднее, чем за 21 день до уборки урожая, отбор проб для анализа проводился в день последней обработки (через 3 часа), через 7, 14, 21 и 28 дней после нее и в момент уборки урожая (61 день после обработки). Пробы отбирались отдельно с каждой делянки по вариантам, из них готовился средний образец (по одному на вариант) и в лаборатории отбирались две аналитические пробы на один образец. Результаты ГЖХ анализа этих образцов показали, что при двукратном опрыскивании винограда сорта Рислинг фунгицидом Пергадо Зокс, ВДГ в дозе 0,6 кг/га (по д.в. 150 г мандипропамида + 144 г зоксамида на 1га), последнее из

которых проводилась в период окончания формирования грозди, остаточные количества зоксамида присутствуют в ягодах на протяжении всего эксперимента вплоть до урожая (табл. 1). Уровень остатков зоксамида в ягодах постепенно снижался соответственно с 0,22 мг/кг через 3 часа после окончания обработок до 0,02 мг/кг к концу четвертой недели и составил менее 0,02 мг/кг в урожае. Остаточные количества зоксамида не были обнаружены в соке, полученном из ягод, собранным в момент уборки урожая (табл. 1).

Таблица 1 – Результаты определения остаточных количеств зоксамида в ягодах и соке винограда сорта Рислинг при двукратном применении фунгицида Пергадо Зокс

Вариант	Срок отбора пробы после обработки	Содержание зоксамида, мг/кг
обработка* контроль**	3 ч	0,22 не обнаружено
обработка контроль	7 сут.	0,12 не обнаружено
обработка контроль	14 сут.	0,07 не обнаружено
обработка контроль	21 сут.	0,05 не обнаружено
обработка контроль	28 сут.	0,02 не обнаружено
обработка ягоды сок	61 сут.	менее 0,02
контроль		не обнаружено
ягоды		не обнаружено
сок		не обнаружено

* Пергадо Зокс, ВДГ (250+240 г/кг) 0,6 кг/га, д.в. (150г мандипропамида + 144 г зоксамида на 1 га). Обработка двукратная (30.06. и 09.07).

** Контроль - образцы ягод, собранных с не обработанных фунгицидом растений.

Таким образом, зоксамид является относительно стойким соединением. Остатки зоксамида в ягодах винограда сорта Рислинг обнаруживаются на протяжении четырех недель после двукратной обработки виноградников фунгицидом Пергадо Зокс, ВДГ в указанной выше дозе, причем к концу этого периода их содержание не превышает уровня чувствительности метода. Очевидно, что применение препарата Пергадо Зокс, ВДГ на виноградниках по рекомендуемой схеме не приводит к накоплению остатков зоксамида в урожае и продукте его переработки и обеспечивает получение продукции, не загрязненной фунгицидом. Полученные данные о динамике остаточных количеств зоксамида в соке виноградных ягод должны быть приняты во внимание при определении времени ожидания для препарата Пергадо Зокс при его применении на виноградной лозе.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. The pesticide manual. Fourteenth ed. London: BCPC, - 2006. - P. 535.
2. Brumhard B. Analytical method 00973 for the determination of residues of AE C659948 in soil by HPLC-MS/MS // Bayer CropScience AG Report: MR-179/05. – 2006. - 33 p.
3. Diot R. Analytical method 00984 for the determination of residues of AE C659948 and its metabolites (AE F148815, AE C657188, BCS-AA10139, BCS-AA10065 and AE 1344122) and tebuconazole in/on plant material by HPLC-MS/MS // Bayer CropScience AG Report: MR-06/030. - 2007. - 163 p.
4. Guidelines on producing pesticide residues data from supervised trials. Food and agriculture organization of the United Nations. Rome. - 1990.
5. Protecting sweet fruit. Bayer Research. Ed. 22 – P. 54.
6. Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции для определения микроколичеств пестицидов № 2051-79 от 21.08.79 г.
7. Методические указания №3330-15 по определению остаточных количеств зоксамида в воде, почве, ягодах и соке винограда методом КГ-хроматографии.