

## Защита растений

УДК 632.951:543.544

DOI: 10.31857/S2500262721010063

### ДИНАМИКА РАЗЛОЖЕНИЯ АЦЕТАМИПРИДА В ЯГОДАХ И СОКЕ ВИНОГРАДА

**А.С. Комарова**, кандидат химических наук, **В.В. Человечкова**

*Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений,  
196608, Санкт-Петербург-Пушкин, шоссе Подбельского, д. 3  
E-mail: ack@icZR.ru*

*Ацетамиприд относится к современным системным инсектицидам класса неоникотиноидов. Определяли содержание ацетамиприда в ягодах и соке винограда, выращенного в условиях Краснодарского края и Республики Крым при 2-кратной обработке вегетирующих растений инсектицидом Моспилан, РП (200 г/кг) с рекомендуемой нормой расхода 0,35 кг/га. Проводили количественную оценку содержания его остаточных количеств и определяли динамику деградации. Метод анализа основан на измерении содержания ацетамиприда с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии на обращенной фазе с тройным квадрупольным масс-детектором в режиме динамического мультиреакционного мониторинга. К 15 суткам после последней обработки, а также в пробах урожая ацетамиприд в ягодах винограда отсутствовал. Использование препарата Моспилан, РП на винограде с соблюдением регламентов применения безопасно.*

### ACETAMIPRID DECOMPOSITION DYNAMICS IN GRAPES AND GRAPE JUICE

**Komarova A.S., Chelovechkova V.V.**

*All-Russian Institute of Plant Protection,  
196608, St. Petersburg – Pushkin, shosse Podbelskogo, 3  
E-mail: ack@icZR.ru*

*Acetamiprid belongs to the modern systemic neonicotinoid insecticides. It was carried out acetamipride determination in grapes and juice after double treatment of vegetative plants with the insecticide Mospilan, SP (200 g/kg) with a recommended rate of 0.35 kg/ha in Krasnodar region and the Republic of Crimea. There was studied acetamipride degradation dynamic and provided a quantitative evaluation of its residual amounts. The analytical method was based on the acetamipride determination using reverse phase high performance liquid chromatography (HPLC) with a triple quadrupole mass detector in the dynamic multi-reaction monitoring mode after its isolation from analyzed samples using the QuEChERS method. It was found the acetamiprid absence in grapes on 15 days after the last treatment, as well as in harvest samples. It was shown that the application of the Mospilan, SP on grapes is safe if all application regulations were kept.*

**Ключевые слова:** виноград, инсектицид, ацетамиприд, деградация, остаточные количества пестицидов

**Key words:** grape, insecticide, acetamipride, degradation, pesticide residues

Защита растений от болезней и вредителей – неотъемлемая часть агротехники возделывания винограда. В зависимости от климата региона их количество сильно варьирует. Схему защиты необходимо строить с учетом возможных рисков и угроз, а также факторов, им благоприятствующих. При этом обойтись без химических средств сегодня практически невозможно. В то же время их применение требует постоянного контроля, поскольку помимо сохранения урожайности использование синтетических пестицидов сопровождается загрязнением окружающей среды и продукции.

Появление на рынке новых препаратов регулируется системой государственных регистрационных испытаний, предусматривающей, в том числе утверждение регламентов их применения и оценку содержания остаточных количеств пестицидов в сельскохозяйственной продукции [1].

Несмотря на расширение ассортимента препаратов, количество действующих веществ (д.в.), входящих в их состав, увеличивается не так быстро. Чаще всего появление новых пестицидов обусловлено новыми комбинациями действующих веществ в различных количественных соотношениях, а также модификацией препаративных форм [2].

Одно из таких действующих веществ, входящих в состав современных инсектицидов, – ацетамиприд. Он относится к сравнительно новому классу неоникотино-

идов и обладает контактным, кишечным и системным действием, поэтому всасывается всеми частями растений и распространяется во все органы равномерно. В результате вредители погибают как от поедания обработанных растений, так и при попадании препарата на покровы тела насекомых-вредителей [3].

Механизм действия ацетамиприда основан на необратимой блокировке никотинзависимых рецепторов ацетилхолина в нервной системе, что нарушает передачу нервного импульса через синапс, в результате чего насекомое погибает от сильного нервного перевозбуждения.

Среди препаратов на основе ацетамиприда можно назвать Моспилан, РП (200 г/кг ацетамиприда), который может быть использован на винограде для борьбы с гроздовой листоверткой. Препарат широко применяют при выращивании сельскохозяйственных культур защищенного и открытого грунта, в плодовых садах и комнатном цветоводстве. Моспилан, РП высокоэффективен в борьбе с такими опасными вредителями, как клоп вредная черепашка, колорадский жук, хлебная жужжелица, злаковые мухи, хлебные блошки, трипс, тля, белокрылка, саранчевые, щитовка, долгоносик, яблоневый пилильщик и яблонная плодожорка. В зависимости от вида вредителя, инсектицид поражает взрослых насекомых, личинок и яйца.

Цель исследований – изучение динамики деграда-

ции ацетамиприда и определение его остаточных количеств в пробах винограда и виноградного сока после обработки препаратом Моспилан, РП в условиях Краснодарского края и Республики Крым для оценки безопасности применения инсектицида на этой культуре.

**Методика.** Исследования проводили в Краснодарском крае (2018 и 2019 гг.) и в Республике Крым (2019 г.) на сортах винограда Каберне Совиньон, Шардоне, Бастардо Магарачский. Двухкратное опрыскивание вегетирующих растений осуществляли с использованием ручных ранцевых опрыскивателей Solo или Virolux с расходом рабочей жидкости 1000 л/га. Норма расхода по препарату составила 0,35 кг/га, по действующему веществу 70 г/га.

В работе исследовали поведение ацетамиприда в ягодах и соке винограда после обработки препаратом Моспилан, РП в условиях двух почвенно-климатических зон. Краснодарский край характеризуется умеренно-континентальным и умеренно-влажным климатом с предкавказскими, южными, слабогумусными, тяжелосуглинистыми черноземами. Для Крыма характерен климат умеренного пояса, почва – коричневая горная некарбонатная.

Отбор проб выполняли в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания, объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов», утвержденными 21.08.1979 г. [4] в день обработки (через 2 часа после обработки), на 5, 10, 15 и 20 сутки отдельно с каждой повторности опыта. Из них формировали средний образец, который замораживали и хранили в морозильной камере при  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  [5]. Кроме того, был проведен анализ виноградного сока, изготовленного из проб на 20 сутки после обработки.

Анализ образцов на содержание ацетамиприда проводили в соответствии с методическими указаниями «Многоостаточное определение пестицидов различной химической природы в продукции растениеводства», МУК 4.1.3351-16 [6], методом, основанным на измерении концентрации ацетамиприда с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на обращенной фазе с тройным квадрупольным масс-детектором в режиме динамичного мультиреакционного мониторинга после его выделения из анализируемых проб методом QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe – универсальный метод подготовки проб, позволяющий извлечь остаточные количества органических соединений, принадлежащих к разным химическим классам) [1].

Пробоподготовка по методу QuEChERS состояла из двух этапов – экстракция и очистка. Экстракцию ацетамиприда из анализируемых проб проводили ацетонитрилом, содержащим 1 % уксусной кислоты, с использованием смеси сульфата магния и хлорида натрия. Очистку проводили методом дисперсионной твердофазной экстракции с применением смеси сорбентов на основе амина, октадецилсилана и графитизированной сажи.

Анализ подготовленной пробы осуществляли на хромато-масс-спектрометре Bruker EVOQ Cube (Bruker), состоящем из высокоэффективного жидкостного хроматографа Bruker Advanced UHPLC и масс-спектрометра Bruker модели EVOQ Cube, снабженного аналитической колонкой Termo Acclaim RSLC ( $100 \times 2,1$ ) мм, 2,2 мкм. Температура колонки –  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , скорость потока элюента –  $0,2\text{ см}^3/\text{мин.}$ , объем вводимой пробы –  $1\text{ мм}^3$ , подвижная фаза – 0,1 %-ная муравьиная кислота и метанол в соотношении 67:33,



Разложение ацетамиприда в ягодах винограда.

ионный источник – HESI (электроспрей). Режим сканирования: мониторинг заданных реакций (MRM) ацетамиприда  $223 \rightarrow 90$ ,  $223 \rightarrow 126$ ,  $223 \rightarrow 56$ .

**Результаты и обсуждение.** Метаболизм исследуемого неоникотиноидного инсектицида ацетамиприда широко изучали на микробах [7], растениях, животных и почвах [8-10].

По установленным гигиеническим нормативам (ГН 1.2.3539-18), максимально допустимый уровень (МДУ) ацетамиприда в ягодах винограда составляет 0,5 мг/кг. В наших исследованиях при использовании препарата Моспилан, РП содержание указанного действующего вещества в пробах ягод винограда через 2 ч после обработки варьировало в зависимости от почвенно-климатической зоны и года проведения опыта от 0,012 до 0,031 мг/кг (см. рисунок), что практически на порядок меньше МДУ. В дальнейшем величина этого показателя в анализируемых образцах снижалась еще больше. На 15 и 20 сутки после обработки ацетамиприда в пробах ягод винограда не отмечали, что может быть объяснено преодолением порога чувствительности методики, который равен 0,01 мг/кг. Анализ виноградного сока также продемонстрировал отсутствие ацетамиприда в изучаемых пробах.

Результаты аналогичных исследований, проведенных на различных сельскохозяйственных культурах и пищевой продукции во всем мире (например, на сахарной свекле [11, 12], на фруктах [13, 14], овощах закрытого грунта [15-17], меде [18], вине [19] и орехах [20]) свидетельствуют, что ацетамиприда, как правило, достаточно быстро разлагается и не детектируется в урожае и продуктах его переработки.

Таким образом, кривые деградации ацетамиприда в винограде, построенные по результатам исследований, свидетельствуют о полном его разрушении к 15 суткам после последней обработки, а также о его отсутствии в соке, произведенном из ягод через 20 дней после обработки. Скорость разрушения ацетамиприда не зависела от почвенно-климатических условий произрастания винограда. С учетом изложенного можно утверждать, что при соблюдении регламентов применения использования препарата Моспилан, РП на винограде безопасно.

#### Литература.

- Петрова М.О., Черменская Т.Д. Поиск остаточных веществ пестицидов в сельскохозяйственной

- продукции - путь к безопасному продовольствию // Биосфера, 2019. Т. 11. № 1. С. 40–47.
2. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации // М.: Приложение к журналу «Защита и карантин растений». 2020. № 4. 826 с.
  3. *The pesticide manual*. 13th edition /ed. С. Tomlin. Surrey: BCPC, 2003. 1344 p.
  4. МУ № 2051-79. Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов. М.: Минздрав СССР, 1979. 32 с.
  5. Методические указания по регистрационным испытаниям пестицидов в части биологической эффективности. Общая часть / В.И. Долженко, А.Б. Лаптев, Л.А. Буркова и др. М.: Минсельхоз России, 2018. 64 с.
  6. МУК 4.1.3351-16. Многоостаточное определение пестицидов различной химической природы в продукции растениеводства: Методические указания. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2016. 42 с.
  7. Degradation of the neonicotinoid insecticide acetamiprid via the N-carbamoylimine derivate (IM-1-2) mediated by the nitrile hydratase of the nitrogen-fixing bacterium *Ensifer meliloti* CGMCC 7333 / L.Y. Zhou, L.J. Zhang, S.L. Sun, et al. // *Agric Food Chem*. 2014. Vol. 62(41). P. 9957–9964.
  8. Lazić S., Šunjka D., Jovanov P. LC-MS/MS determination of acetamiprid residues in sweet cherries // *Rom. Biotechnol. Lett*. 2017. Vol. 23(1). P. 13317–13326.
  9. Jun W., Qing Z., Zhong-Cheng G. Determination of Acetamiprid and Imidacloprid Residues in Tobacco by UPLC-MS/MS // *Tobacco Science & Technology*. 2010. Vol. 10. P. 41–43.
  10. Ye J., Wu J., Qin F. Analysis of 213 Pesticide Residues in Grapes by LC-MS/MS with Time-Managed MRM // *Food and Beverage*. 2018. Vol. 3. P. 527.
  11. Черменская Т.Д., Человечкова В.В., Алексеев Е.Ю. Определение остаточных количеств ацетамиприда в сельскохозяйственной продукции // Научное обеспечение развития АПК в условиях импортозамещения: сборник научных трудов международной научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава «Научное обеспечение развития сельского хозяйства и снижение технологических рисков в продовольственной сфере»: в 2 частях. СПб.: Санкт-Петербургский государственный аграрный университет, 2017. Ч. 1. С. 173–176.
  12. Определение остаточных количеств ацетамиприда в ботве и корнеплодах сахарной свеклы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (МУК 4.1.3188-14) / В.И. Долженко, И.А. Цибульская, Т.Д. Черменская и др. // Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, сельскохозяйственном сырье и объектах окружающей среды: сборник методических указаний (под ред. Л.С. Кучуровой). М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015. 112 с. С. 84–96.
  13. Nawaz A., Niaz A., Ilyas M. Determination and extraction of acetamiprid residues in fruits and vegetables // *International Journal of Food and Allied Sciences*. 2015. Vol. 1. No. 2. P. 63–66.
  14. Obana H., Okihashi M., Akutsu K. Determination of acetamiprid, imidacloprid, and nitenpyram residues in vegetables and fruits by high-performance liquid chromatography with diode-array detection // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2002. Vol. 50. No. 16. P. 4464–4467.
  15. Degradation of the insecticide acetamiprid in greenhouse cucumbers and an estimation of the level of residues / M. Cara, V. Vorpsi, F. Harizaj, et al. // *Journal of environmental protection and ecology*. 2011. Vol. 12(1). P. 74–81.
  16. Lee J., Kim B. J., Kim E. Kinetics and the Pre-Harvest Residue Limits of Acetamiprid and Chlorantraniliprole in Kimchi Cabbage Using Ultra-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry // *Molecules*. 2019. Vol. 24. No. 14. P. 2616.
  17. Martínez Vidal J.L., Gil García M.D., Martínez Galera M. Determination of acetamiprid by HPLC-fluorescence with post-column photoderivatization and HPLC-mass selective detection // *Journal of liquid chromatography & related technologies*. 2002. Vol. 25. No. 17. P. 2695–2707.
  18. Yeter O., Aydın A. The fate of acetamiprid and its degradation during long-term storage of honey // *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2020. Vol. 37. No. 2. P. 288–303.
  19. Alister C., Araya M., Morandé J. Effects of wine grape cultivar, application conditions and the winemaking process on the dissipation of six pesticides // *International Journal of Agriculture and Natural Resources*. 2014. Vol. 41. No. 3. P. 375–386.
  20. Faraji M., Noorbakhsh R., Shafieyan H. Determination of acetamiprid, imidacloprid, and spirotetramat and their relevant metabolites in pistachio using modified QuEChERS combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry // *Food chemistry*. 2018. Vol. 240. P. 634–641.

Поступила в редакцию 25.08.20  
 После доработки 21.10.20  
 Принята к публикации 18.12.20