

*M.N. Shorokhov<sup>1,2</sup>, Candidate of Biological Sciences, O.A. Krivchenko<sup>2</sup>, Candidate of Biological Sciences,  
<sup>1</sup>Federal State Budgetary Scientific Institution "All-Russian Research Institute of Plant Protection"*

*196608, St. Petersburg, Pushkin, sh. Podbelsky, 3*

*<sup>2</sup>Limited Liability Company "Innovative Plant Protection Center"*

*196607, St. Petersburg, Pushkin, Pushkinskaya st., 20, lit. Ah, pom. 7-N*

*E-mail: shorochov@icrz.ru*

*The article discusses the final data on the biological effectiveness of the insecticide Beretta, MD (60 g/l bifenthrin + 40 g/l thiamethoxam + 30 g/l alpha-cypermethrin) in the preparative form of an oil dispersion, which is used by spraying in the fight against dangerous pests of rapeseed - cruciferous fleas in the conditions of the Nizhny Novgorod region. Based on the research results, the drug can be included in the State Catalog of Pesticides and Agrochemicals approved for use on the territory of the Russian Federation.*

*Key words: cruciferous flea beetles, rapeseed, insecticides, bifenthrin, thiamethoxam, alpha-cypermethrin, spraying.*

УДК632.95: 543.544:591.543

DOI: 10.25680/S19948603.2024.136.16

## ДЕГРАДАЦИЯ МАНКОЦЕБА В ЯГОДАХ И СОКЕ ВИНОГРАДА

*В.В. Человечкова, А.С. Комарова, к.х.н,*

*ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт защиты растений»*

*196608, С.-Петербург-Пушкин, шоссе Подбельского, 3, Россия*

*E-mail: [vchelovechkova@mail.ru](mailto:vchelovechkova@mail.ru)*

*В исследовании применялся метод высокоэффективной жидкостной хроматографии для определения этилен-тиомочевина, газохроматографический метод для определения манкоцеба. Показано, что после 3- или 4-кратной обработки винограда изучаемыми фунгицидами с нормами расхода по действующему веществу 1,2 и 1,6 кг/га соответственно, использование их является безопасным. Урожай винограда и полученный из него виноградный сок не содержат остаточных количеств манкоцеба и его метаболита.*

*Ключевые слова: манкоцеб, этиленттиомочевина, остаточные количества, виноград, виноградный сок.*

*Для цитирования: Человечкова В.В., Комарова А.С. Деградация манкоцеба в ягодах и соке винограда// Плодородие. – 2024. - №1. – С. 63-65. DOI: 10.25680/S19948603.2024.136.16.*

Применение пестицидов в сельскохозяйственной практике - неотъемлемая часть мероприятий по защите растений от болезней и вредителей. Однако пестициды и их метаболиты оказывают существенное негативное влияние на окружающий мир и здоровье человека, загрязняют природные ресурсы и нарушают равновесие в экосистемах.

Для контроля загрязненности и оценки уровня безопасности сельскохозяйственной продукции разрабатывают высокочувствительные методы определения остаточных количеств пестицидов и их токсичных метаболитов и устанавливают их максимальные допустимые уровни (МДУ). Одним из широко используемых в настоящее время методов, позволяющих определять низкое содержание вредных веществ (до нг/кг), является хроматография.

В зависимости от физико-химических свойств определяемого вещества выбирают метод капиллярной газовой или высокоэффективной жидкостной хроматографии. Газовая хроматография (ГХ) является удобным и часто применяемым методом для определения летучих органических соединений. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЖХ) - один из эффективных методов разделения сложных смесей веществ, широко применяемых в аналитической химии. ВЖХ используют в основном для анализа нелетучих и термически неустойчивых соединений, в частности, гербицидов на основе фенилмочевины и сульфонилмочевины, карбаматных пестицидов [3, 4].

Манкоцеб – контактный фунгицид защитного действия, предупреждающий заражение сельскохозяйственных культур ложномучнисторосяными и питиевыми грибами [6]. Препараты на основе манкоцеба не могут проникать под кутикулу в ткани растений, наибольший эффект от их применения отмечен на ранних стадиях распространения инфекций [5].

Манкоцеб принадлежит к группе бисдитиокарбаматов – комплекс ионов цинка (2,2%), марганца (20%), сам по себе фунгицидной активностью не обладает, но при растворении в воде образует этиленбисизотиоцианат сульфид, который под действием ультрафиолета преобразуется в этиленбисизотиоцианат. Оба продукта гидролиза манкоцеба воздействуют на ферментные системы грибов, которые содержат сульфгидрильные группы. Они нарушают важные биохимические процессы в митохондриях и цитоплазме грибных клеток [5]. Прежде всего, это касается ферментов энергетического обмена клетки, участвующих в синтезе АТФ [2]. В итоге созревание спор тормозится, распространение грибной инфекции сильно ослабляется [5].

Манкоцеб ингибирует метаболизм в клетках грибов, но не подавляет биосинтез цитрата в спорах [1]. Фунгицид очень токсичен для рыб и водных беспозвоночных, умеренно токсичен для птиц и дождевых червей, на пчелах отмечается низкая токсичность. Манкоцеб, помимо фунгицидных, проявляет инсектицидные и акарицидные свойства - активен в отношении личинок оранжерейной

белокрылки, хотя не токсичен для взрослых особей. Проявляет токсичность для паутиных клещей [7, 8].

Фунгициды на основе манкоцеба активно используются для защиты томата, картофеля и лука от фитофтороза и альтернариоза, а виноградов от милдью. На основе манкоцеба зарегистрировано 22 фунгицида различных производителей, среди них 17 имеют смесевой состав.

Основной метаболит манкоцеба - этилентимочевина (ЭТМ), классифицирован как репротоксичный - может причинить вред не рождённому ребенку. С этилентимочевинной связано наличие у дитиокарбаматов эмбрио- и гонадотропного, тератогенного, мутагенного и канцерогенного свойств, что определяет опасность этих соединений в условиях длительного контакта с ними. Следует отметить, что эти эффекты проявляются при поступлении в организм дитиокарбаматов в количествах, превышающих максимально допустимый уровень, который во всех продуктах растительного происхождения составляет 0,02 мг/кг.

**Цель исследования** – определить содержание манкоцеба и его метаболита - этилентимочевины в винограде и виноградном соке для оценки безопасности применения на данной сельскохозяйственной культуре новых пестицидов, содержащих манкоцеб.

**Методика.** Опыты проводили в Краснодарском крае (Анапский район) в 2017, 2018 и 2019 г. на сортах винограда Рислинг рейнский и Каберне Совиньон с использованием двух препаратов в виде водно-диспергируемых гранул. При применении препарата №1 (640 г/кг манкоцеба + 80 г/кг мефеноксама) использовали четырехкратную обработку вегетирующих растений с разницей 10 дней с нормой расхода 2,5 кг/га, по действующим веществам: манкоцеба – 1,6 кг/га, мефеноксама – 0,1 кг/га. При применении препарата №2 (400 г/кг манкоцеба + 40 г/кг цимоксанила) использовали трехкратную обработку вегетирующих растений с разницей 10 дней с нормой расхода 3,0 кг/га, по действующим веществам – 1,2 кг/га манкоцеба и 120 г/га цимоксанила.

Отбор проб проводили в соответствии с «Унифицированными правилами отбора проб сельскохозяйственной продукции, продуктов питания, объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов» (№ 2051-79). Пробы отбирали отдельно с каждой повторности опыта, а также с контрольных вариантов, не обработанных пестицидами. Отобранные пробы хранили при температуре - 18°C.

Анализ проб на содержание манкоцеба проводили в соответствии с «Методическими указаниями по определению дитиокарбаматов в растительном материале парфазным газохроматографическим методом» (МУК 4.1.2016-05). Методика основана на газохроматографическом определении сероуглерода, выделяющегося в парогазовую фазу в результате кислотного гидролиза пробы, помещенной в герметически закрытый сосуд, с использованием пламенно-фотометрического детектора. Нижний предел определения составляет 0,005 мг/кг.

Анализ образцов на содержание этилентимочевины проводили в соответствии с «Методическими указаниями по определению остаточных количеств этилентимочевины в картофеле, огурцах, томатах, томатном соке, луке, винограде и виноградном соке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии» (МУК 4.1.1954-05). Методика основана на определении

этилентимочевины с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с ультрафиолетовым детектором после экстракции из анализируемых проб метанолом и очистки экстракта на колонке с оксидом алюминия. Нижний предел определения для винограда и виноградного сока составляет 0,004 мг/кг.

**Результаты и их обсуждение.** Пробы винограда для определения остаточных количеств манкоцеба и этилентимочевины после применения препарата №1 были отобраны по следующей схеме: день обработки (через 2 ч после обработки), 7-, 14-, 21-, 28- и 30-е сут. Виноградный сок получали из проб ягод винограда, отобранных на 30-е сут. Данные представлены в таблице 1.

**1. Содержание остаточных количеств манкоцеба и этилентимочевины в ягодах и соке винограда после применения препарата №1 (640 г/кг манкоцеба и 40 г/кг мефеноксама), мг/кг**

Срок отбора проб	2017 г.		2018 г.	
	Манкоцеб	ЭТМ	Манкоцеб	ЭТМ
День обработки	0,192	Не обнаружено	0,245	0,007
7	Не обнаружено			
14				
21				
28				
30 (ягоды, сок)				

В результате исследований установлено, что манкоцеб присутствовал только в пробах ягод винограда, отобранных в день обработки. Этилентимочевина была обнаружена только в "нулевой" день и только в 2018 г. в количестве на уровне предела определения методики - 0,004 мг/кг. Наличие метаболита, вероятно, можно объяснить многократностью обработок вегетирующего растения препаратом, постепенным его образованием и накоплением в ягодах. В последующие сроки отборов проб ни манкоцеба, ни этилентимочевины в ягодах или в соке не обнаружено.

Для препарата №2 пробы винограда отбирали в день обработки (через 2 ч), на 10-, 20-, 30- и 40-е сут после обработки. Виноградный сок получали из проб ягод, отобранных на 40-е сут (табл. 2).

**2. Содержание остаточных количеств манкоцеба и этилентимочевины в ягодах и соке винограда после применения препарата №2 (400 г/кг манкоцеба + 40 г/кг цимоксанила), мг/кг**

Срок отбора проб	2018 г.		2019 г.	
	Манкоцеб	ЭТМ	Манкоцеб	ЭТМ
День обработки	0,191	Не обнаружено	0,266	Не обнаружено
10	0,024	То же	0,103	0,025
20	Не обнаружено	>>	0,091	Не обнаружено
30	Не обнаружено	>>	Не обнаружено	То же
40 (ягоды, сок)	Не обнаружено	>>	Не обнаружено	>>

В первый год испытаний (2018) манкоцеб присутствовал только в первых двух отобранных пробах и его содержание значительно снижалось к 10 сут. В пробах винограда (ягоды и сок), отобранных на 20-, 30- и 40-е сут после обработки, остаточных количеств манкоцеба не зафиксировано. Для следующего года испытаний (2019) наблюдалось снижение, более чем в 2 раза, содержания манкоцеба от максимума в день обработки к 10 сут, затем незначительное снижение к 20 сут после обработки.

В последующих пробах ягод и сока винограда манкоцеб не обнаружен.

Этилентиомочевина зафиксирована только в одной пробе ягод винограда, отобранной на 10-е сутки после обработки в 2019 г. Отсутствие метаболита в других пробах можно объяснить неравномерностью его образования из-за кратностей обработки винограда фунгицидом, а также достаточно быстрой скоростью разложения этилентиомочевины в растительных матрицах.

Пестицидная нагрузка на виноградники за один вегетационный сезон после четырехкратной обработки препаратом №1 по манкоцебу составляет 6,4 кг/га, а после трехкратной обработки препаратом №2 - 3,6 кг/га. Установлено, что, несмотря на разницу в нагрузке почти в 2 раза, действующего вещества и его метаболита в урожае винограда и виноградном соке не обнаружено.

Полученные данные хорошо согласуются с литературными [9,10], где манкоцеб 75%, СП (М-45, Indofil Industries Ltd., Мумбаи, Индия) использовали на винограде в норме 2,5 кг/га (однократная обработка) и 5 кг/га (двукратная обработка). Для анализа образцы винограда собирали на 0, 1, 3, 5, 7, 15 и 30-е сут после обработки препаратом. Количество манкоцеба, при однократной и двукратной обработках (через 1 час после обработки), составило в винограде 12 и 28 мг/кг соответственно. Затем его количество постепенно снижалось и на 10-е сут остаточных количеств манкоцеба не обнаружено.

Про ЭТМ известно, что в кормах для животных иногда были зафиксированы значения выше МДУ (10 мг/кг и выше), однако такой результат может являться недостоверным, поскольку есть вероятность образования ее в процессе анализа [11].

**Выводы.** В результате исследований установлено, что в ягодах и соке винограда, отобранных через 10 дней после обработки препаратами № 1 и № 2, имеющими разное содержание манкоцеба - 640 и 400 мг/кг соответственно, остаточных количеств манкоцеба и его метаболита - этилентиомочевины, не обнаружено.

#### *Литература*

1. Голышин Н. М. Фунгициды. - М.: Колос, 1993. - 319 с.
2. Еланский С.Н., Пляхневич М.П. и др. Устойчивость к манкоцебу штаммов *Phytophthora infestans* и *Alternaria* из России и Беларуси. Современная микология в России. Т. 2. Тезисы докладов второго съезда микологов России. - М.: Национальная академия микологии, 2008. - 548 с.
3. Зенкевич И.Г., Остроухова О.К., Долженко В.И. Выбор оптимальных аналитических параметров для хроматографической идентификации пестицидов // ЖАХ. - 2002. - Вып. 57. - № 1. - С. 43-48
4. Мирошниченко И.И., Кретьева Л.Г. // Агрохимия. - 1992. - № 1. - С. 169-176.
5. Никитин А. Манкоцеб. Прошлое, настоящее и будущее. <http://www.agroxxi.ru>
6. Попов С.Я. Основы химической защиты растений. Попов С.Я., Дорожкина Л.А., Калинин В.А. / Под ред. С. Я. Попова. - М.: Арт-Лион, 2003. - 208 с.
7. Calumpang S. M. F. et al. Movement and degradation of mancozeb fungicide and its metabolites, ethylenethiourea and ethyleneurea in silty clay loam soil // *International Journal of Pest Management*. 1993. Т. 39. № 2. - С. 161-166.
8. Jin Y. et al. Dynamics of residues of mancozeb and its metabolite in litchi and soil // *Journal of Ecology and Rural Environment*. - 2005. - Т. 21. - № 2. - С. 58-61.
9. Kaye E. et al. Mancozeb residue on tomatoes in Central Uganda // *Journal of Health Pollution*. - 2015. - Т. 5. - № 8. - С. 1-6.
10. Mujawar S. et al. Validation of a GC-MS method for the estimation of dithiocarbamate fungicide residues and safety evaluation of mancozeb in fruits and vegetables // *Food chemistry*. 2014. Т. 150. С. 175-181.
11. Olney J. W. Excitotoxic food additives: functional teratological aspects // *Progress in brain research*. 1988. Т.

#### DEGRADATION OF MANCOZEB IN GRAPES AND GRAPE JUICE

*Valery V. Chelovechkova, Anna S. Komarova*

*All-Russian Scientific Research Institute of Plant Protection*

*196608, St. Petersburg-Pushkin, Podbelsky Highway, 3, Russia*

*E-mail: [vchelovechkova@mail.ru](mailto:vchelovechkova@mail.ru)*

*Method of high performance liquid chromatography was used for the determination of ethylenethiourea. Gas chromatographic method was used for the determination of mancozeb. It was shown that 3-fold or 4-fold treatments of grapes with the studied fungicides with application rates for the active substance of 1.2 kg/ha and 1.6 kg/ha, respectively, were safe. The grape harvest and the grape juice obtained from it do not contain residual amounts of mancozeb and its metabolite.*

*Key words: Mancozeb, ethylenethiourea, residues, grapes, grape juice.*