

УДК 632.95:634.8

DOI 10.30679/2219-5335-2020-1-61-173-181

**ДЕГРАДАЦИЯ
ФУНГИЦИДОВ
СЛОЖНЫХ СТРУКТУР
ПРИ ЗАЩИТЕ ВИНОГРАДНИКА
ОТ БОЛЕЗНЕЙ**

Воробьева Татьяна Николаевна
д-р с.-х. наук, профессор
главный научный сотрудник
лаборатории защиты
и токсикологического мониторинга
многолетних агроценозов
e-mail: toksikolog @ mail.ru

Подгорная Марина Ефимовна
канд. биол. наук
зав. лабораторией защиты
и токсикологического мониторинга
многолетних агроценозов
e-mail: plantprotecshion@yandex.ru

Белков Алексей Сергеевич
аспирант
e-mail: belkov_aleksei86 @ mail.ru

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

Наиболее эффективным средством защиты виноградников против грибных заболеваний являются обработки растений фунгицидами системного действия. Многолетнее применение фунгицидов приводит к накоплению их в экосистеме виноградников, где они длительно могут сохраняться в почве в исходной форме и частично мигрировать в растения и виноград. Сохраняясь в почве, препараты снижают работу полезной почвенной микрофлоры, ухудшают свойства и структуру почвы, усиливая процесс ее деградации. Почвенные токсичные остатки, накапливаясь в винограде, не обеспечивают его пищевую безопасность. Наибольшую эффективность,

UDC 632.95:634.8

DOI 10.30679/2219-5335-2020-1-61-173-181

**THE DEGRADATION
OF FUNGICIDES
OF COMPLEX STRUCTURES
WHEN PROTECTING
THE VINEYARD FROM DISEASES**

Vorob'eva Tatyana Nikolayevna
Dr. Sci. Agr., Professor
Chief Research Associate
of Laboratory of Protection
and Toxicological Monitoring
of Perennial Agrocenosis
e-mail: toksikolog @ mail.ru

Podgornaya Marina Efimovna
Cand. Biol. Sci.
Head of Laboratory of Protection
and Toxicological Monitoring
of Perennial Agrocenosis
e-mail: plantprotecshion@yandex.ru

Belkov Aleksey Sergeyeovich
Post-graduate Student
e-mail: belkov_aleksei86 @ mail.ru

*Federal State Budget
Scientific Institution
«North Caucasian Regional
Research Institute of Horticulture,
Viticulture, Wine-making»,
Krasnodar, Russia*

The most effective means of vineyards protection for fungal diseases are the treatment of plants with systemic fungicides. Long-term use of fungicides leads to their accumulation in the ecosystem of vineyards, where they can persist for a long time in the soil in its original form and partially migrate to plants and grapes. Preserving in the soil, the preparations reduce the functioning of beneficial soil microflora, worsen the properties and structure of the soil, intensifying the process of soil degradation. Soil toxic residues, accumulating in the grapes, do not ensure its food safety. The greatest efficiency, but also and environmental

но и экологическую опасность представляют фунгициды третьего поколения, состоящие из ранее применяемых действующих веществ – Фалькон, КЭ (спироксамин + тебуконазол + триадименол), Универсал СП (тебуконазол), Колосаль, КЭ (тебуконазол), Колосаль Про, КМЭ (пропиконазол + тебуконазол), обладающих сложной структурой, обеспечивающей их синергизм и кумулятивность. Цель работы – установить деградацию органических фунгицидов сложных по составу структур в экосистеме ампелоценозов. Остатки изучаемых фунгицидов в почве определяли по общепринятым методикам на газовом хроматографе «Цвет 500М». Исследования проводили на виноградниках специализированного хозяйства Черноморского побережья, на фоне многолетнего применения этих фунгицидов. 1 вариант опыта – отсутствие обработок фунгицидами в текущем сезоне; 2 вариант опыта – обработки фунгицидами в сезон исследований проводились. Установлено, что в почве токсичные остатки д.в., составляющих структуру фунгицидов, обнаруживаются спустя 10 месяцев после последней обработки в количествах, превышающих ПДК в 4,7 раза (тебуконазол); 5,2 раза (пропиконазол); 9,5 раз (триадименол). Часть их мигрирует из почвы и накапливается в винограде, что не обеспечивает его пищевую безопасность.

Ключевые слова: ФУНГИЦИДЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА, СТРУКТУРА, ПОЧВА, ВИНОГРАД, ТОКСИЧНЫЕ ОСТАТКИ, ДЕГРАДАЦИЯ

hazard, is represented by third-generation fungicides, consisting the previously used active ingredients – Falcon, CE (spiroxamine + tebuconazole + triadimenol), Universal SP (tebuconazole), Kolosal, CE (tebuconazole), Kolosal Pro, KME (propiconazole + tebuconazole), having a complex structure that ensures their synergism and cumulativeness. The purpose of the work is to establish the degradation of organic fungicides of complex structures in the ecosystem of ampelocenoses. The residues of the studied fungicides in the soil were determined by well-known methods using a Tsvet 500M gas chromatograph. Research took a place in the vineyards of the specialized economies of the Black Sea coast against the background of long of use of these fungicides. Option 1 of the experiment – the lack of treatments with fungicides in the current season; Option 2 – fungicide treatments were carried out during research season. It has been established that in soil the toxic residues are detected 10 months after the last treatment in amounts exceeding the MPC by 4,7 times (tebuconazole); 5,2 times (propiconazole); 9,5 times (triadimenol). Some of them, migrate from the soil and accumulate in the grapes, that do not ensure its food safety.

Key words: FUNGICIDES, ACTING SUBSTANCES, STRUCTURE, SOIL, GRAPES, TOXIC RESIDUES, DEGRADATION

Введение. Виноградники, в которых исключён севооборот и смена насаждений, подвергаются сильному загрязнению токсичными соединениями. Этот процесс усиливается мутацией и резистентностью вредных объектов, побуждающих к замене пестицидов на препараты с большей эффективностью. Адаптация к пестицидам некоторых генетических модификаций вредителей и болезней, поражающих растения, может превышать ис-

ходные формы новых химикатов. Данная проблема, как правило, решается включением в состав новых препаратов ранее применяемых действующих веществ (д.в.), характеризующихся длительным постоянством исходных форм [1-4]. В итоге усиливается загрязнение почвы, продукции и всей экосистемы. Токсичные соединения, накапливаясь в почве, уменьшают микробную активность и биогенность почвы, что тормозит механизмы распада отдельных химикатов после выполнения ими защитной функции.

Научных данных, характеризующих длительность сохранения таких химикатов в экосистеме виноградников, немало, но необходимость продолжения таких исследований объясняется наличием постоянно меняющихся факторов, влияющих на степень деградации химических соединений в загрязнённых ими объектах. Среди них выделяются органические фунгициды системного действия, длительно сохраняющиеся в экосистеме ампелоценозов. К группе таких соединений относятся органические фунгициды триазольной группы (Фалькон КЭ; Универсал СП; Колосаль КЭ; Колосаль Про, КМЭ), которые применяются на виноградниках длительное время [5, 6, 7].

Сложная структура (д.в.) входящих в состав этих фунгицидов, обеспечивает их свойствами синергизма, персистентности и кумулятивности, что объясняет загрязненность ими почвы и винограда, по причине частичной их миграции почва-растение -виноград [4, 8, 9]. Следует отметить отсутствие полноценных исследований, характеризующих влияние этой группы фунгицидов на экологическое состояние виноградников, что не позволяет ускорить разработку способов, снижающих их негативное последствие. Возникает необходимость интенсивного перехода к использованию безвредных органических обогатителей почвы, активизирующих процесс детоксикации токсичного химиката тебуконазола.

Изучение деградации органических фунгицидов сложных структур по составу их д.в. в экосистеме ампелоценозов послужило целью выполненной работы.

Объекты и методы исследований. Исследования проводили на виноградниках специализированного хозяйства черноморского побережья на 2-х участках площадью 2,5 га при одинаковых условиях их обработок фунгицидами триазольной группы (Фалькон КЭ; Универсал СП; Колосаль КЭ; Колосаль Про, КМЭ) против грибных болезней [10-11]. В группу определяемых фунгицидов вошли составляющие их различной структуры действующие вещества (д.в.) – тебуконазол, спироксамин, триадименол, пропиконазол. На фоне многолетнего применения этих фунгицидов: 1 вариант опыта – отсутствие обработок изучаемыми фунгицидами в сезоне проводимых исследований; 2 вариант опыта – обработки фунгицидами в предыдущем и в сезон проводимых исследований проводились.

При отборе анализируемых проб винограда использовались методические указания по определению остаточных количеств д.в. фунгицидов с использованием хроматографов: газового «Цвет 500М» с модулем управления «Хромос ИРМ-10» (ООО «Хромос», Россия) и жидкостного «KNAUER» (Германия), укомплектованного блоком управления Smartline Manager 5000 [12]. Для обработки экспериментального материала использовали программы Microsoft Excel 2016; Statistica 6.0 for Windows.

Обсуждение результатов. Виноградные насаждения, в разной степени ежегодно поражаемые грибными болезнями, обрабатываются фунгицидами триазольной группы, в результате чего загрязняются токсичными соединениями. Сложная структура входящих в их состав действующих веществ (д.в.) обеспечивает эффективность защитных мероприятий, но создаёт экологические проблемы [13, 14]. Применяемые фунгициды – сложные структуры смесей, характеризующиеся низкой утилизацией в природных сообществах.

В представленной работе рассматривается проблема накопления в почве токсичных остатков после обработок виноградников фунгицидами сложных структур, вследствие чего происходит загрязнение винограда мигрирующими из почвы опасными химикатами.

Фунгициды сложных структур, входящие в список препаратов, разрешенных для применения на виноградниках, имеют однокомпонентный, двухкомпонентный и трехкомпонентный состав действующего вещества (табл. 1). Обработки фунгицидами проводились на опытных участках виноградников по существующим регламентам, с учётом степени поражения растений грибными болезнями.

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

Фунгицид	(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, КЭ	Пропиконазол+тебуконазол	(300+200) г/л

При многолетнем применении на виноградниках изучаемых фунгицидов, спустя 10 месяцев после последней обработки, их остатки обнаруживались в почве весной следующей вегетации в количествах, превышающих ПДК: в 4,7 раза (тебуконазол); в 5,2 раза (пропиконазол); в 9,5 раз (триадименол). Токсичность аккумулируемых почвой фунгицидов подтверждается тем, что существующие допустимые нормы д.в. входящих в состав фунгицидов для почвы в 5 раз меньше, чем для продукции (табл. 2).

Таблица 2 – Допустимые концентрации фунгицидов по д.в. на обрабатываемых виноградниках

Фунгицид	Санитарно-гигиенические регламенты, мг/кг		Число обработок, 1/год	Расход при обработке	
	почва (ПДК)	продукция (МДУ)		фунгицида, кг (л)/га	д.в. г/кг (л) рабочей смеси
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, КЭ	0,4+0,4	2,0	4	0,3	300+200

Примечание: состав фунгицидов и их очередность по д.в. указаны в таблице 1; ПДК – предельно допустимая концентрация; МДУ – максимально допустимый уровень.

Остаточные количества фунгицидов по д.в. обнаруживались в винограде на участках обоих вариантов опыта. Наличие в винограде токсичных остатков д.в. (тебуконазол, триадименол, пропиконазол) с участка, где обработки фунгицидами в текущем году не проводились, показывает влияние аккумулирующей их почвы на качество и пищевую ценность винограда. Спиноксамин, при полноценной его деградации в почве, в винограде не обнаруживался (табл. 3).

Таблица 3 – Токсичные остатки фунгицидов по д.в. в винограде (средние данные, 2018 г.)

Концентрация фунгицидов в винограде, мг/кг			МДУ, мг/кг
Фунгициды	1	2	
Фалькон, КЭ			2,0
Спиноксамин	0,78±0,021	0	
Тебуконазол	0,98±0,016	0,20±0,041	
Триадименол	1,55±0,018	0,38±0,045	
Универсал, СП			2,0
Тебуконазол	1,24±0,022	0,30±0,010	
Колосаль, КЭ			2,0
Тебуконазол	1,15±0,011	0,21±0,023	
Колосаль, ПРО, КЭ			1,0
Пропиконазол	1,25±0,016	0,34±0,021	
Тебуконазол	1,05±0,012	0,30±0,016	

1 – токсичные остатки д.в. в винограде при ежегодной обработке фунгицидами

2 – миграция токсичных остатков д.в. из почвы в виноград при отсутствии обработки в период исследований.

Исследованиями показано, что миграция аккумулируемых почвой химикатов, сохранивших исходную форму, через растение в виноград, снижает качество и пищевую безопасность выращиваемого винограда [15-21]. Пищевая безопасность продукции оценивается существующими в настоящее время нормами (МДУ), которые изменились с 2014 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, характеризующие пищевую безопасность продукции по существующим требованиям, не позволяют дать ей объективную качественную оценку.

Выводы Многолетнее применение органических фунгицидов системного действия триазольной группы (Фалькон КЭ, Универсал СП, Колосаль КЭ, Колосаль Про, КМЭ) приводит к накоплению их в экосистеме почва-растение-виноград. Сложная структура соединений (д.в.), входящих в состав этих фунгицидов, обеспечивает их синергизм и кумулятивность, что снижает в почве активность процесса деградации их до безопасных уровней.

В почве токсичные остатки обнаруживаются спустя 10 месяцев после последней обработки виноградников в количествах, превышающих ПДК: в 4,7 раза (тебуконазол); в 5,2 раза (пропиконазол) и в 9,5 раз (триадименол). Мигрируя из почвы, токсичные остатки накапливаются в винограде и не обеспечивают его пищевую безопасность.

Литература

1. Chen S.K., Edwards C.A. A microcosm approach to assess the effects of fungicides on soil ecological processes and plant growth: comparisons of two soil types// *Soil Biol. Biochem.* 2001. 33: 1981–1991.
2. Kungolos A., Emmanouil C., Tsiridi V., Tsiropoulos N. Evaluation of toxic and interactive toxic effects of three agrochemicals and copper using a battery of microbiotests// *Science of the Total Environment.* 2009. 407; 4610-4615.
3. Bermudez-Couso A., Arias-Estevez M., Novoa-Munoz JC., Lopez-Periago E., SotoGonzalez B., & Simal-Gandara, J. /Seasonal distributions of fungicides in soils and sediments of a small river basin partially devoted to vineyards. *Water Research.* 2007.41. 4515-4525.
4. Ганиев М.М., Недорезков В.Д. Химические средства защиты растений. СПб.: Лань, 2013. 400 с.
5. Komarek M., Cadkova E., Chrastny V., Bordas F. Bollinger J-C. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects // *Environment International.* 2010.36. 138 – 151
6. Воробьева Т.Н., Подгорная М.Е. Трансформация фунгицида Фалькон в экосистеме почва-виноград // *Вестник АПК Ставрополья.* 2017. № 2. С. 185-187.
7. Evans PD, Schmalzl KJ, Forsyth CM, Fallon GD, Schmid S, Bendixen B, Heimdal S. Formation and structure of metal complexes with the fungicides tebuconazole and propiconazole // *J WoodChem Technol* 27:243–256.2007.
8. Environmental Risks of Fungicides Used in Horticultural Production Systems 299 Burton, ED.; Phillips, IR.; Hawker, DW. & Lamb, DT, Copper behaviour in a Podosol. 1. pH-dependent sorption-desorption, sorption isotherm analysis, and aqueous speciation 179ode ling. *Australian Journal of Soil Research.* 43; 491-501. (2005).
9. 9.Arias M., Lopez E., Fernandez D., Soto B. Copper distribution and dynamics in acid vineyard soils treated with copper-based fungicides. // *Soil Science.* 169; 796 - 805. batch procedure. *Environ Sci Technol* 41:6755–6761.2004.

10. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. М.: Агропромиздат, 1985. 351 с.
11. Антропогенная трансформация агроэкосистем и ее фитосанитарные последствия / В.А. Павлюшини др. СПб., 2008. 103 с.
12. Методы контроля. Химические факторы. Определение остаточных количеств пестицидов в пищевых продуктах, с/х сырье и объектах окружающей среды // Сборник методических указаний вып. 4 ч. 1 МУК 4.1.1426 – 4.1.1429-03. М.: Минздрав России, 2004. С.171-174.
13. Воробьева Т.Н., Подгорная М.Е. Биотрансформация системных фунгицидов в экосистеме ампелоценозов // Вестник АПК Ставрополя, 2018. № 2(30). С.108-111.
14. Попова В.П., Воробьева Т.Н., Фоменко Т.Г., Сергеева Н.Н., Юрченко Е.Г. Управление воспроизводством плодородия почв плодовых и виноградных ценозов. Краснодар. 2016. 119 с.
15. Подгорная М.Е., Воробьева Т.Н., Белков А.С. Экотоксикологический мониторинг фунгицидов триазольной группы на виноградных насаждениях // Плодоводство и ягодоводство России. 2019. Т. 58. С. 165-171.
16. Воробьева Т.Н., Подгорная М.Е., Белков А.А. Кумулятивность, персистентность и трансформация хиральных соединений фунгицидов в экосистеме ампелоценозов // Научные труды СКФНЦСВВ. Т. 15. Краснодар: СКФНЦСВВ, 2018. С. 101-104. DOI 10.30679/2587-9847-2018-15-101-104.
17. Савушкин Ю.Н., Тестова Е.Н. Изучение динамики разрушения остаточных количеств имидаклоприда, действующего вещества инсектицида Имидашанс Плюс (150 г/л имидаклоприда+50 г/л лямба-цигалотрина) в зеленой массе, зерне и соломе зерновых культур валидированным методом / Агротехнический метод защиты растений от вредных организмов. Краснодар, 2017. С. 356-358.
18. Петрова М.О., Черменская Т.Д. Динамика разложения азоксистрабина при обработке винограда препаратом Провизор / Защита растений от вредных организмов. Краснодар, 2019. С. 202-204.
19. Gooding H.J., MacNicol R.J., MacIntyre D. Methods of screening strawberries for resistance to *Sphaerotheca macularis* (Wall ex Frier) and *Phytophthora cactorum* (Leb. And Cohn) // J. Hortic. Sci. – 1981: 56. – P. 239-245.
20. Abbott W.S. A method for computing the effectiveness of an insecticide. J. Econ. Entomol. 1925. 18: 265-267.
21. You J., Weston D.P., Lydy M. J. // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2004. 47. P. 141.

References

1. Chen S.K., Edwards C.A. A microcosm approach to assess the effects of fungicides on soil ecological processes and plant growth: comparisons of two soil types// Soil Biol. Biochem. 2001. 33: 1981–1991.
2. Kungolos A., Emmanouil C., Tsiridi V., Tsiropoulos N. Evaluation of toxic and interactive toxic effects of three agrochemicals and copper using a battery of microbiotests// Science of the Total Environment.2009. 407; 4610-4615.
3. Bermudez-Couso A., Arias-Estevez M., Novoa-Munoz J.C., Lopez-Periago E., Soto Gonzalez B., & Simal-Gandara, J. / Seasonal distributions of fungicides in soils and sediments of a small river basin partially devoted to vineyards. Water Research. 2007.41. 4515-4525.
4. Ganiev M.M., Nedorezkov V.D. Himicheskie sredstva zashchity rastenij. SPb.: Lan', 2013. 400 s.
5. Komarek M., Cadkova E., Chrastny V., Bordas F. Bollinger J-C. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects // Environment International. 2010.36. 138-151

6. Vorob'eva T.N., Podgornaya M.E. Transformaciya fungicida Fal'kon v ekosisteme pochva-vinograd // Vestnik APK Stavropol'ya. 2017. № 2. S. 185-187.
7. Evans PD, Schmalzl KJ, Forsyth CM, Fallon GD, Schmid S, Bendixen B, Heimdal S. Formation and structure of metal complexes with the fungicides tebuconazole and proconazole // J WoodChem Technol 27:243–256.2007.
8. Environmental Risks of Fungicides Used in Horticultural Production Systems 299 Burton, ED.; Phillips, IR.; Hawker, DW. & Lamb, DT, Copper behaviour in a Podsol. 1. pH-dependent sorption-desorption, sorption isotherm analysis, and aqueous speciation modeling. Australian Journal of Soil Research. 43; 491-501. (2005).
9. Arias M., Lopez E., Fernandez D., Soto B. Copper distribution and dynamics in acid vineyard soils treated with copper-based fungicides. // Soil Science. 169; 796 - 805. batch procedure. Environ Sci Technol 41:6755–6761.2004.
10. Dospekhov B.A. Metodika polevogo opyta. M.: Agropromizdat, 1985. 351 s.
11. Antropogennaya transformaciya agroekosistem i ee fitosanitarnye posledstviya / V.A. Pavlyushini dr. SPb., 2008. 103 s.
12. Metody kontrolya. Himicheskie faktory. Opredelenie ostatochnyh kolichestv pesticidov v pishchevyh produktah, s/h syr'e i ob'ektah okruzhayushchej sredy // Sbornik metodicheskikh ukazaniy vyp. 4 ch. 1 MUK 4.1.1426 – 4.1.1429-03. M.: Minzdrav Rossii, 2004. S.171-174.
13. Vorob'eva T.N., Podgornaya M.E. Biotransformaciya sistemnyh fungicidov v ekosisteme ampelocenov // Vestnik APK Stavropol'ya, 2018. № 2(30). S. 108-111.
14. Popova V.P., Vorob'eva T.N., Fomenko T.G., Sergeeva N.N., Yurchenko E.G. Upravlenie vosproizvodstvom plodorodiya pochv plodovyh i vinogradnyh cenozov. Krasnodar. 2016. 119 s.
15. Podgornaya M.E., Vorob'eva T.N., Belkov A.S. Ekotoksikologicheskij monitoring fungicidov triazol'noj grupy na vinogradnyh nasazhdeniyah // Plodovodstvo i yagodovodstvo Rossii. 2019. T. 58. S. 165-171.
16. Vorob'eva T.N., Podgornaya M.E., Belkov A.A. Kumulyativnost', persistentnost' i transformaciya hiral'nyh soedinenij fungicidov v ekosisteme ampelocenov // Nauchnye trudy SKFNCSSV. T. 15. Krasnodar: SKFNCSSV, 2018. S. 101-104. DOI 10.30679/2587-9847-2018-15-101-104.
17. Savushkin Yu.N., Testova E.N. Izuchenie dinamiki razrusheniya ostatochnyh kolichestv imidakloprida, destvuyushchego veshchestva insekticida Imidashans Plyus (150 g/l imidakloprida+50 g/l lyamba-cigalotrina) v zelennoj masse, zerne i solome zernovyh kul'tur validirovannym metodom / Agrotekhnicheskij metod zashchity rastenij ot vrednyh organizmov. Krasnodar, 2017. S. 356-358.
18. Petrova M.O., Chermenskaya T.D. Dinamika razlozheniya azoksistrabina pri obrabotke vinograda preparatom Provizor / Zashchita rastenij ot vrednyh organizmov. Krasnodar, 2019. S. 202-204.
19. Gooding H.J., MacNicol R.J., MacIntyre D. Methods of screening strawberries for resistance to *Sphaerotheca macularis* (Wall ex Frier) and *Phytophthora cactorum* (Leb. And Cohn) // J. Hort. Sci. – 1981: 56. – P. 239-245.
20. Abbott W.S. A method for computing the effectiveness of an insecticide. J. Econ. Entomol. 1925. 18: 265-267.
21. You J., Weston D.P., Lydy M. J. // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2004. 47. P. 141.