



## **ПРИНОС КЪМ ДИНАМИКАТА НА РАЗГРАЖДАНЕ НА ХЛОРПИРИФОС-МЕТИЛ В ПЛОДОВЕ НА ОВОЩНИ ВИДОВЕ**

**ДИМИТЪР КАРАГЕОРГИЕВ, ИНСТИТУТ ПО ОВОЩАРСТВО – ПЛОВДИВ  
АНАСТАСИЯ НЕЙЧЕВА, УХТ – ПЛОВДИВ**

## **A STUDY ON THE DYNAMICS OF CHLORPYRIFOS-METHYL DECOMPOSITION IN SOME FRUITS**

**DIMITAR KARAGEORGIEV, FRUIT GROWING INSTITUTE – PLOVDIV  
ANASTASIA NEICHEVA, UFT – PLOVDIV**

### **ABSTRACT**

Study was carried out to determine decomposition dynamics and residual levels of chlorpyrifos-methyl in apples and pears. The insecticide was found to have low resistance to the environmental factors and its contents therefore rapidly declined in treated crops. All analyses showed the residual insecticide quantities in all fruit species at harvest to be below the sensitivity limit of the method, i.e. 0,02 mg/kg.

Инсектицидът хлорпирифос-метил – 0,0-диметил-0-/3,5,6-трихлор, 2-пиридинил-/тиофосфат е познат у нас под търговските си наименования Релдан 40 ЕК и Спектър 50 ЕК. Тези формулировки са с контактно и стомашно действие по отношение на голям брой вредители, а поради своята летливост действат и с парите си. Прилагат се за контрол на голям брой вредители по овощните видове: калифорнийска и сливова щитоносна въшка, ябълков, сливов и източен плодов червей при прасковата, анарзия и гъботворка по кайсията, крушева листна бълха, шарен гроздов молец и др. Намират широко приложение срещу складовите неприятели. Хлорпирифосметил е слабо токсичен за топлокръвните. Карантинният му срок за плодове на овощни видове е 14 дни. LD<sub>50</sub> – 2140 mg/kg. Категория за употреба – 3.

Сведенията върху динамиката на разграждане и нивото на остатъците от хлорпирифос-метил в плодовете на овощните видове са, общо взето, недостатъчни. В болшинството от случаите в специализираната литература преобладават данни, свързани с определянето на инсектицида в различни елементи на природната среда, върху методите за идентифициране или количествено определяне чрез газово-течна (GLC) или високоефективна течна хроматография (HPLC). В нашата страна изследвания върху динамиката на разграждане за това активно вещество не са извеждани.

В настоящата работа си поставихме за цел да установим в динамика разграждането на хлорпирифос-метил в ябълки и праскови след третиране на растенията с Релдан 40 ЕК и да получим нови данни за равнището на остатъчните му количества по време на беритбата на плодовете.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИ

Изследванията са проведени в експериментално-производствени насаждения на Националния институт по овощарство в Пловдив. За целта в съответствие с прогнозата за развитието на болестите и намножаването на неприятелите по ябълката и прасковата са извършван третирания с Релдан 40 ЕК в концентрация 0,12% при разход на работния разтвор 100 l/da. Напръскването на дърветата с Релдан 40 ЕК се е провеждало на фона или в комбинация с фунгицидни или акарицидни растително-защитни средства.

Анализът на остатъчните количества от хлорпирифос-метил е започнал от първия ден след третирането на съответната култура през определени интервали от време до достигане на определяемия минимум на метода за анализ, както и по време на беритбата на плодовете. Плодовите проби са вземани по диагонал на изследваните насаждения от различни части на короната на дърветата. Средната проба за анализ е била 2 kg. Приложен е газовохроматографски метод разработен от нас. [1, 2]. Методът се характеризира с лек аналитичен ход и експресност на процедурата. Същият притежава определяем минимум – 0,02 mg/kg при аналитичен добив в рамките на 92-94 % и отлична възпроизводимост.

Ход на анализа: Представителна средна проба от предназначените за анализ плодове се превръщат в хомогенна плодова каша с помощта на лабораторен хомогенизатор от която се претегля проба от 100 g. Пробата се заливат с 150 cm<sup>3</sup> метанол и се хомогенизира в продължение на 5 min. Сместа се филтрува под вакуум, като хомогенизаторът и филтърът се промиват двукратно с още 100 cm<sup>3</sup> метанол. Обединеният филтрат се довежда до точен обем. От този филтрат се отмерва аликвотна част от 20 cm<sup>3</sup>, прехвърля се в делителна фуния от 100 cm<sup>3</sup> в която предварително са добавени 10 cm<sup>3</sup> толуол и 50 cm<sup>3</sup> 10% воден разтвор на NaCl. Сместта внимателно се разбърква в продължение на 1 min и след разделянето на двете фази толуолния разтвор се подлага на пречистване от коекстрахивните вещества чрез колонна адсорбционна хроматография.

Приготвя се хроматографска мини колонка, която в долния си край има малко промита с толуол стъклена вата. В колонката се насипва 1g флоризил и 0,4 g смес на микрокристална целулоза –активен въглен, както и 2 g безводен Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Пълнежът в колонката се промива предварително с 5 cm<sup>3</sup> толуол, след което в нея се внася 5 cm<sup>3</sup> от толуоловата фракция съдържаща хлорпирифос и хлорпирифос-метил. Пречистеният разтвор се събира в мерителен цилиндър от 10 cm<sup>3</sup>, колонката се промива с още 2-4 cm<sup>3</sup> толуол и се долива до мярката.

*Газово-хроматографска колона* – 1,5 m / 4 mm стъклена набивна колона с неподвижна фаза 4,75 % OV-225, нанесена върху твърд носител 100-120 mesh Chromosorb W AWD CMS.

Условия за газовохроматографско идентифициране при изотермичен режим: Температура на колоната 220°, температура на инжектора 240°, температура на ECD и AFID – 300°, PFD – 250°. Условия за идентифициране при програмирана температура на хроматографската колона: начало при 195° и подържането и за 10 min. Бързо повишаване до 230° с темп 35°/min. Газ-носител азот – 30 cm<sup>3</sup>/min. Количество

на пробата внесена в инжектора 2-5 mm<sup>3</sup>. При дадените условия за работа на хроматографската система (изотермичен режим) се определи времето на задържане: 1,04 min за хлорпирифос метил и 1,34 min за хлорпирифос. Респективно при програмирано изменение на температурата на колоната 4,47 min и 5,06 min.

При работа с ECD линейният интервал между концентрацията на двата пестицида и височината на хроматографските им пикове е в граници 0,1–1,5 ng. При PFD (фосфорен модул) същият е в граници 7-70 ng, а при AFID той е 0,5–80 ng. Определяемият минимум също се различава: 0,02 mg/kg (ECD), 0,06mg/kg (PFD) и 0,04 mg/kg (AFID).

По време на изследването са правени редовни метеорологични наблюдения, включващи средната денонощна температура, количеството на валежите, броят на валежните дни и средната относителна влажност на въздуха.

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Известно е, хлорпирифос-метил се разгражда по реакция от първи порядък предимно чрез хидролиза на естерната връзка до 3,5,6-трихлор, 2-пиридинил, който няма инсектицидни свойства (3). Всички предварителни сведения за това активно вещество показват, че то е слабо устойчиво по отношение влиянието на факторите на околната среда (4,5).

Резултатите от изучената динамика на разграждане в ябълкови плодове са посочени в табл. 1. От данните в таблицата е видно, че хлорпирифос-метил се разпада с висока скорост. Още на третия ден след третирането, остатъците по плодовете представляват само 46,5 % от първоначално установените. Периодът на полуразпад има стойност  $T_{1/2} = 2,9$  d, при скоростна константа  $k = (0,192 \text{ mg/kg})/d$ . Деветнадесет дни след третирането остатъчните количества по ябълките са на границите на метода за анализ. Беше определено и относителното време за разграждане на инсектицида:  $T_{95\%} = 11,8$  дни,  $T_{99\%} = 18,3$  дни. Теоретично пълно разграждане на активното вещество ще настъпи след 27 дни ( $T_{99,9\%} = 27,4$  дни) от третирането с официално одобрената концентрация за Релдан 40 ЕК. Установи се, че между средната денонощна температура и средната относителна влажност на въздуха и скоростта на разграждане в плодовете съществува слаба корелация. Това показва, че скоростта на метаболизирането на хлорпирифос – метил в ябълковите плодове не зависи съществено от тези два фактора.

По отношение на прасковите положението с динамиката на разграждане е аналогично табл. 2. Наблюдава се малко по-висока стабилност на инсектицида:  $T_{1/2} = 3,04$  d, при скоростна константа  $k = (0,21 \text{ mg/kg})/d$ . Респективно при прасковата стойностите на относителното време за разграждане са :  $T_{95\%} = 14,7$  дни,  $T_{99\%} = 22,9$  дни и  $T_{99,9\%} = 34$  дни. Това явление може да се обясни с различния строеж на кожата при прасковата и по-специално наличието на мъх по плодовете. Хлорпирифос-метил в този случай не прави изключение от други активни вещества прилагани при прасковата.

**Таблица 1**  
**Динамика на разграждане на хлорпирифос-метил в ябълки**

Дни след третирането	Остатъчни количества , mg/kg	Остатъчни количества , %	Остатъчни количества в ln от %
1	2,32	100,0	4,60
3	1,07	46,5	3,84
8	0,16	6,9	1,93
13	0,05	2,3	0,83
21	0,03	1,2	0,18
28	< 0,02	-	-

**Таблица 2**  
**Динамика на разграждане на хлорпирифос-метил в праскови**

Дни след третирането	Остатъчни количества в mg/kg	Остатъчни количества в %	Остатъчни количества в ln от %
1	1,53	100,0	4,60
4	0,22	14,3	3,84
14	0,06	4,2	1,93
22	0,03	1,2	0,18
25	< 0,02	-	-

По отношение на прасковите положението с динамиката на разграждане е аналогично табл. 2. Наблюдава се малко по-висока стабилност на инсектицида:  $T_{1/2} = 3,04$  d, при скоростна константа  $k = (0,21 \text{ mg/kg})/d$  Респективно при прасковата стойностите на относителното време за разграждане са :  $T_{95\%} = 14,7$  дни,  $T_{99\%} = 22,9$  дни и  $T_{99,9\%} = 34$  дни. Това явление може да се обясни с различния строеж на кожата при прасковата и по-специално наличието на мъх по плодовете. Хлорпирифос-метил в този случай не прави изключение от други активни вещества прилагани при прасковата.

Независимо, че резултатите от изучената динамика за разграждане дадоха възможност за дефиниране на константите, характеризиращи стабилността на хлорпирифос-метил в плодовете, беше необходимо да се уверим, че инсектицидът не замърсява плодвата продукция по време на беритбат. Известно е, че той намира най-широко приложение за контрола на неприятелите по ябълката и се прилага през целия вегетационен период. Очевидно е, че по-голямо значение за наличието на евентуални остатъци от инсектицида по плодовете имат летните третирания в сравнение с третиранията провеждани около и след цъфтежа на ябълковите сортове. Обикновено се препоръчват от 1 до 3 третирания с 0,12 % Релдан 40 ЕК срещу икономически най-важния неприятел – ябълковия плод червей. Прилагането му може да е самостоятелно или като алтернатива на други инсектициди. Ако тези третирания са насочени срещу втората му генерация, явяваща се през през месец август, тогава е необходимо стриктно да се съобразяваме с интервалите от време между последните тре-ти-

рания и беритбата на ябълковите плодове. Болшинството от ябълковите сортове отглеждани у нас достигат беритбена зрялост в сравнително широк интервал от време - началото на месец септември до края на месец октомври. Разбира се, има и сортове зреещи в първата половина на месец юли и такива, чиято беритба е в началото на месец ноември. За да бъдем сигурни, че плодовата продукция е без остатъци от хлорпирифос-метил бяха анализирани партиди от ралични сортове ябълки. Резултатите от това изследване са отразени на Табл. 3. Видно е, че резултатите от всички определения показват едно и също – липса на остатъчни количества в рамките на чувствителността на метода за анализ – 0,02 mg/kg. Това показва, че продължителността на карантинния срок от 14 дни е напълно достатъчен при ябълковата култура. Когато се налага да се третират с хлорпирифос-метил най-ранно зреците сортове (Виста бела Молиз делишес и др.) е необходимо да се направи обективна прценка с какво средство да заменим този инсектицид, за да не допуснем замърсяване на плодовете.

**Таблица 3**  
**Остатъчни количества от хлорпирифос-метил в ябълки по време на беритбата**

Сортове	Дата на беритбата	Остатъчни количества, mg/kg
Прима	30.08	<0,02
Джонаголд	23.9	<0,02
Мелроуз	04.10	<0,02
Флорина	07.10	<0,02
Грени Смит	22.10	<0,02

По отношение на прасковата нещата са по-сложни. Това е така защото най-разпространените сортове праскови развиват технологична и консумативна зрялост в продължение на 2-3 месеца. Освен това прасковените насаждения, по технологични изисквания, се създават от няколко сорта, за да се осигурят плодове за прясна консумация или преработка през целия вегетационен период. Не е за подценяване фактът, че основните неприятели по прасковата, а те са твърде много, предполага точна прогноза за появата и развитието им. Така например листните въшки - (прашеста, листозавиваща и тъмнокафява прасковени листни въшки, както и черничева щитоносна въшка, нападат растенията от средаата на месец май до втората половина на септември. Прасковеният клонков молец, който развива едно зимуващи и две летни поколения, както и источният плодов червей- развиващ също три поколения. В смесени овощни насаждения много често се налага да се контролират и такива неприятели като ябълковия плодов червей, който сериозно поврежда плодовете на прасковата. Въобще, големият брой насекомни неприятели при прасковата с развитието на различните си генерации, паралелно във времето, което съвпада с беритбения период на плодовете от различните сортове затруднява специалистите по растителна защита. Поради тази причина третиранията с хлорпирифос-метил, а и с други пестициди, подлежат на строга и обективна прценка, съобразявана преди всичко с

икономическите прагове на вредност и с хигиенните норми, определящи качество на плодовете. Не бива да се забравя, че замърсената плодова продукция може да внесе пестицидни остатъци не само в пресните, но и в преработените плодове като сокове, нектари, компоти. В това отношение възприемането на интегрираните подходи за управление на пестицидните третираня има изключително значение за получаването на висококачествена плодова продукция.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Изследваното разграждането на хлорпирифос-метил в ябълки и праскови показва, че инсектицидът е слабо устойчив по отношение въздействието на факторите на околната среда и остатъчните му количества бързо намаляват в плодовете. Като се има предвид сравнително добрата токсикологична характеристика на инсектицида и възприетата максимална граница на остатъците (МГО) от 05 mg/kg става ясно, че карантинният срок от 14 дни е напълно достатъчен при третиране на овощните видове с 0,12 % Релдан 40 ЕК. Това заключение още веднаж показва, че стриктното спазване на официално възприетите концентрации за пестицидите са гаранция за реализирането на плодове чисти от пестициди в рамките на възприетите хигиенни норми.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Нейчева А., Д. Карагеоргиев – Стандартизация, сертификация и метрология, 1992, год. XXIII.
2. Нейчева, А. – Стандартификация, сертификация и метрология, 1991, год. XXII.
3. Kobayaschi Hiroko – J. Pesticide Science, 1982, No 3.
4. Prinsloo, S., P. De Beer – J. Assoc. Off. Anal. Chem. 68, 1985.
5. Braun, H. – J. Assn. Off. Analyt. Chemists., 1984, 27, No 1.