

УДК 632.91:595.752.3

СПОСОБ СНИЖЕНИЯ ЛЕТУЧЕСТИ МЕТИЛ НИКОТИНОАТА С ДИСПЕНСЕРОВ ПУТЕМ ЕГО ПЕРЕВОДА В СОЛЕВЫЕ ФОРМЫ ДЛЯ ОТЛОВА ТРИПСОВ

© 2022 г. А. Ю. Лобур^{1,*}, Н. Г. Тодоров¹, К. А. Кузнецов¹

¹Всероссийский центр карантина растений – (ВНИИКР)
140150 Московская обл., Раменский р-н, р.п. Быково, ул. Пограничная, 32, Россия

*E-mail: Alex-lobur@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.08.2021 г.

После доработки 22.09.2021 г.

Принята к публикации 15.11.2021 г.

Исследована зависимость относительной скорости испарения метилникотиноата (эффективного аттрактанта для отлова трипсов) от типа диспенсера и относительная скорость испарения метил никотиноата с диспенсеров при диссоциации его солей при комнатной температуре в зависимости от примененной кислоты. Установлено, что нанесение 150 мг метил никотиноата на пористые пластины в виде солей соляной, фосфорной, лимонной или трифторуксусной кислот позволило сделать диспенсеры, которые постепенно выделяют в окружающий воздух метил никотиноат более 1-го мес. Этот способ позволяет изготавливать диспенсеры длительного срока действия для отлова трипсов.

Ключевые слова: метил никотиноат, соли метил никотиноата, диспенсер, трипс.

DOI: 10.31857/S0002188122020107

ВВЕДЕНИЕ

Западный цветочный трипс (ЗЦТ) *Frankliniella occidentalis* включен в “Перечень вредителей, болезней растений и сорняков, имеющих карантинное значение для Российской Федерации”, утвержденный приказом Минсельхоза РФ № 673 от 26 декабря 2007 г. В настоящее время ЗЦТ признан одним из наиболее опасных вредителей овощных, декоративных и цветочных растений защищенного грунта. Западный цветочный трипс вредит на хлопчатнике, огурце, перце, луке, томате, землянике, винограде, персике и других плодово-ягодных и овощных культурах, а также на многочисленных декоративных и цветочных растениях. Личинки и взрослые особи высасывают клеточный сок из растительной ткани, ведут скрытый образ жизни, поселяясь в цветочных почках, бутонах, цветках, под различными чешуйками на растениях. ЗЦТ опасен тем, что наносит растениям непосредственные повреждения и способен переносить вирусы – возбудители опасных заболеваний растений (например, Tomato Spotted Wilt Tosspovirus (TSWV), поражающий более 360 видов растений).

Визуальное обнаружение вредителя для своевременной защиты культурных растений затруд-

нено мелкими размерами насекомого и его скрытым поведением. Поэтому, для раннего выявления ЗЦТ эффективным является применение цветных ловушек с аттрактантом. Применение инсектицидов для защиты урожая ограничено тем, что у ЗЦТ быстро вырабатывается резистентность, при этом популяция энтомофагов, сдерживающая рост количества ЗЦТ несет большой урон. В результате после обработки возможен всплеск популяции ЗЦТ [1].

Применение синих ловушек с аттрактантом в сочетании с энтомофагами иногда позволяет полностью отказаться от использования ядохимикатов для сдерживания количества ЗЦТ на растениях ниже допустимого уровня экономического ущерба [1].

Трипсов привлекает ряд химических соединений, входящих в состав душистых масел цветов. Исследовано более 30 таких соединений [2, 3]. Было установлено, что наряду с компонентами природных масел трипсов привлекают эфиры никотиновой и изоникотиновой кислоты [4, 5]. В модельных опытах на растениях было установлено, что в конкурентных условиях гераниол не много превосходит этил никотиноат в отлове ЗЦТ [6]. В опытах на офлактометре было установ-

лено, что этил никотиноат проявляет аттрактивность к ЗЦТ в диапазоне концентраций в 4 порядка. Большинство других душистых соединений, в том числе и гераниол, проявляли аттрактивность в диапазоне концентраций 1–2 порядка [7]. Кроме метилового и этилового эфиров никотиновой и изоникотиновой кислоты было исследовано большое количество производных пиридина и других соединений близкой структуры. Многие из этих веществ тоже проявляли аттрактивность к ЗЦТ, но не нашли практического применения, т.к. менее доступны и не превосходили эфиры никотиновой и изоникотиновой кислот [8–10]. Смесь 2-х аттрактантов, например, *n*-анизальдегида и метил изоникотиноата не увеличивала эффективность [11]. Предполагают, что у трипсов для распознавания ароматов имеется только один рецептор, и поэтому нет синергизма при применении нескольких аттрактантов [7]. Следует отметить, что метиловый и этиловый эфиры никотиновой и изоникотиновой кислоты наряду с ЗЦТ привлекают и другие виды трипсов, за исключением испанской популяции ЗЦТ. Эффективность отлова разных видов трипса конкретными пиридиновыми соединениями несколько отличается, но на настоящий момент недостаточно изучена [12].

Одна из ведущих мировых компаний по производству продуктов комплексной борьбы с вредителями Corport B.V. в диспенсере для трипсов Lurem-TR в качестве аттрактанта (кайромона) использует метил изоникотиноат. Диспенсер изготавливается на промышленном оборудовании и представляет собой пластиковый дозатор с перфорированной мембраной для постепенного распространения аттрактанта. По данным изготовителя, добавление к синим липким ловушкам диспенсера Lurem-TR увеличивает отлов трипсов, при этом нежелательный отлов энтомофагов и насекомых опылителей не увеличивается [13].

Несмотря на то, что изучением и разработкой методов контроля ЗЦТ специалисты занимаются более 40 лет, проблема эффективной защиты культурных растений от этого вредителя окончательно не решена, и работы в этом направлении не прекращаются. Свидетельством актуальности этой проблемы являются относительно недавние публикации [1, 14, 15].

Метил изоникотиноат характеризуется высокой летучестью. При температуре 25°C за сутки с ватных тампонов испаряется 320 мг, из полиэтиленовых запаянных пакетов (150 микрон) – 40 мг, а из диспенсеров Lurem-TR – 76 мг [14]. На наш взгляд, скорость испарения кайромона из диспенсеров является избыточной, что приводит к расточительному расходу вещества. Известно,

что для солевых форм аминов характерна термическая диссоциация. При комнатной температуре на открытой поверхности эти соли тоже распадаются и медленно выделяют амин в окружающее пространство.

Цель работы – исследование возможности обеспечить оптимальную скорость испарения метил никотиноата путем выбора конструкции диспенсера с вариацией дозировки или переводом метил никотиноата в различные солевые формы.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве диспенсеров использовали пластины 2 × 2,5 см, нарезанные из коммерчески доступных губчатых салфеток York 17.5 × 15.5 см, также использовали картон фильтровальный в пластинах, 22 × 35 мм. Поролон для диспенсеров брали из губок для мытья посуды Luscan Макси 95 × 65 × 30 мм. Использовали коммерчески доступные Zip-Lock-пакеты 40 × 60 из полиэтилена высокого давления толщиной 40 мкм. Метил никотиноат и его солевые формы наносили на диспенсеры в виде раствора в метаноле. Растворитель после нанесения в течение 1 ч полностью испарялся. Для запаивания полиэтиленовых пакетов использовали вакуумный упаковщик Vacuum sealer dz-280a. Опыты по испарению метил никотиноата проводили в лабораторном шкафу со скоростью потока воздуха 0.1–0.2 м/с. Температура воздуха была в пределах 20–24°C. Диспенсеры развешивали на проволоке на расстоянии не менее 4 см друг от друга. Для гравиметрического анализа использовали аналитические весы ViBRA NT 224RCE. Для опытов использовали метил никотиноат фирмы ACROS, CAS 93-60-7, чистота 99%. Опыты проводили в четырехкратной повторности. Обработку результатов проводили стандартными статистическими методами. Относительное стандартное отклонение результатов не превышало 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

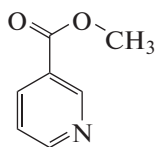
Распространенный прием снижения скорости испарения веществ с поверхности – это помещение диспенсеров в герметичные полиэтиленовые пакеты. Использование пленок разной толщины или многослойных конструкций позволяет менять скорость испарения. Увеличение количества нанесенного вещества соответственно увеличивает время до его полного испарения. Такие исследования опубликованы для метила изоникотиноата на медицинских марлевых тампонах, по-

Таблица 1. Испарение метил никотиноата с различных диспенсеров во времени

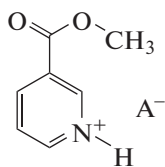
Вид диспенсера	Масса вещества (среднее, $n = 4$) на диспенсере, мг																	
	время после нанесения метил никотиноата на диспенсер, сут																	
	0	0.17	1	2	3	6	7	8	9	10	13	14	15	16	17	18	21	35
Губка 2.5 × 2 см	140	75	12	0														
Губка 2.5 × 2 см в ЗИП-пакете	140	125	91	64	31	0												
Губка 3 × 4 см	427	333	186	119	33	0												
Губка 3 × 4 см в ЗИП-пакете	427	417	355	302	236	79	33	18	8.9	4.2	2.1	0						
Картон фильтроваль- ный 2.2 × 3.5 см в ЗИП-пакете	427	406	360	312	299	114	74	48	39	23	14	6.3	2.2	0				
Поролон в ЗИП-пакете 2 × 2 × 4 см	900	807	743	681	611	410	342	308	263	230	120	89	68	54	41	32	18	0
Губка 2.5 × 2 см в пакете из полиэти- лена 200 мкм	150		126	112	83	72	72	54	44	38	22	15	9.3	5.2	1.3	0	0	
Губка 2.5 × 2 см в пакете из двойного полиэтилена 200 мкм	150		127	124	123	114	107	99	92	84	65	59	53	48	42	37	27	0

душечках саше и в полиэтиленовых пакетах [14]. Мы провели свои испытания с метил никотиноатом на других различных носителях. Результаты исследования представлены в табл. 1. Взвешивания проводили ежедневно за исключением выходных и праздничных дней.

Показано, что стойкого выделения никотиноата с диспенсера в течение более 30 сут можно достичь при использовании герметичного пакета из двойного полиэтилена 200 мкм и увеличении дозировки вещества >200 мг. В случае аминов другим способом существенно снизить скорость испарения вещества является перевод его в солевую форму:



Метил никотиноат



Соль метил никотиноата

Скорость термической диссоциации различных солей метил никотиноата с открытой поверхности обусловлена многими факторами: температурой, площадью поверхности испарения, скоростью обдувающего потока воздуха, кислотностью

аниона, летучестью амина и кислоты. Необходимо было подобрать условия для постепенного выделения метил никотиноата с диспенсера в течение длительного времени, а не установить точные физические константы. Поэтому эксперименты носили сравнительный характер. Выбор кислот определяли их доступностью и экологической безопасностью. При этом исключили применение кислот – сильных окислителей, т.к. аттрактант на диспенсере предполагается применять в комбинации с нерил-(S)-2-метилбутаноатом, половым агрегационным феромоном ЗЦТ, который в своей структуре содержит 2 двойные связи и возможно неустойчив к сильным окислителям.

Метил никотиноат 150 мг (1.095 мкмоль) нанесли на диспенсер в виде раствора в 0.5 мл метанола. В раствор добавляли эквимолярное количество кислоты. Динамика испарения солей метил никотиноата представлена в графическом виде на рис. 1.

Соли метил никотиноата с муравьиной и уксусной кислотами оказались нестойкими и полностью испарялись на воздухе с пористых пластин за 1–3 сут. Следует отметить, что добавление к раствору перед нанесением на диспенсер глицерина (300 мг) или подсолнечного масла (100 мг) практически не снижало скорость испарения метил никотиноата. Помещение диспенсеров с нестойки-

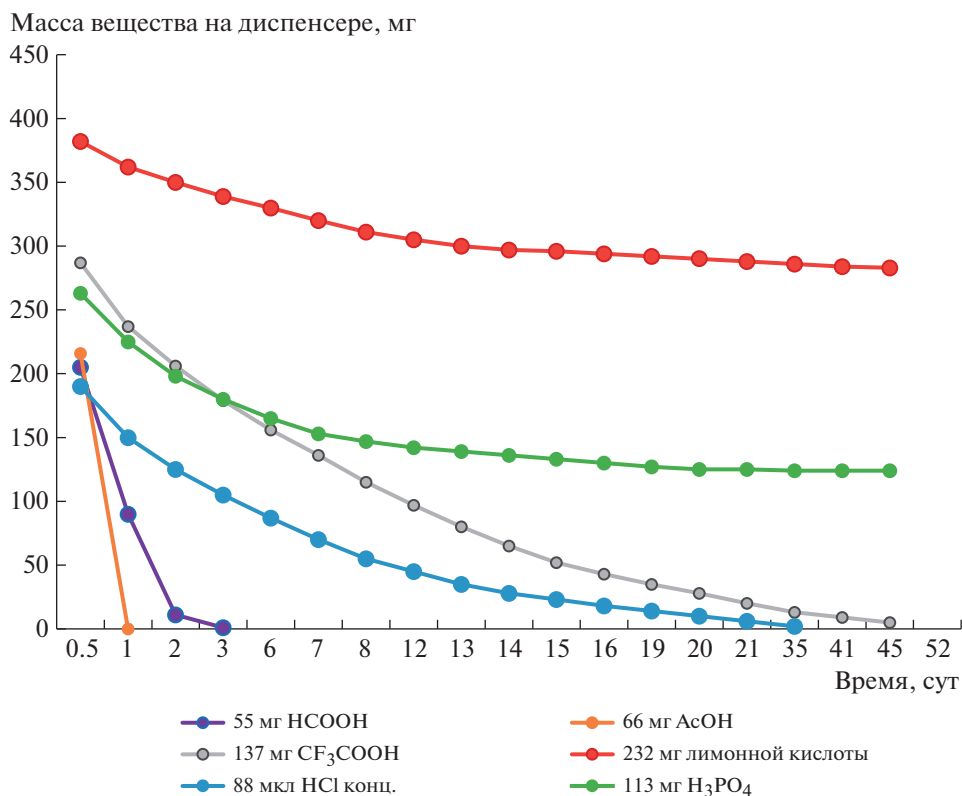


Рис. 1. Снижение массы солей метил никотиноата на пористых губках (2.0 × 2.5 см) во времени. Во всех вариантах брали 150 мг метил никотиноата и эквивалентные количества соответствующих кислот.

ми солями никотиноата в ЗИП-пакеты существенно не увеличивало время испарения амина. Добавление глицерина и помещение диспенсеров в ЗИП-пакеты также не давало положительного эффекта, и никотиноат полностью испарялся за 2–3 сут.

Соль с соляной кислотой испарялась более 1-го мес. Соль с трифторуксусной кислотой испарялась 1.5 мес. Убыль массы пластин с солями нелетучих лимонной и фосфорной кислот наблюдали 2 и 3 нед соответственно. При этом отмечено некоторое увеличение массы пластин при увеличении влажности воздуха и ее уменьшение при снижении влажности. Вероятно, пластины с этими солями проявляли гигроскопичность. Пластины с солями лимонной и фосфорной кислот, несмотря на то что через 2–3 нед при взвешивании перестали терять массу, пахли метил никотиноатом >50 сут. Органолептический анализ оказался удобным способом контроля, т.к. алкил никотиноаты имеют сильно выраженный запах и при этом не токсичны. Можно предположить, что пока пластины пахнут, они будут привлекать ЗЦТ. Пластины с солями летучих кислот после испарения соли полностью теряли запах метил никотиноата.

Важной характеристикой диспенсеров является количество аттрактанта, испаряющегося за 1 сут. В расчетах учтено, что при разложении солей никотиноата с летучими кислотами на долю амина приходится лишь часть потери массы диспенсера, а в случае с нелетучими кислотами потеря массы обусловлена только испарением метил никотиноата (рис. 2).

В первое время использования диспенсеров метил никотиноат испарялся с диспенсеров интенсивнее, затем количество выделявшегося аттрактанта плавно снижалось до 1 мг/сут вплоть до полного испарения к исходу 35-х сут. Наибольшее количество вещества на начальном этапе выделялось из диспенсеров в однослойных полиэтиленовых пакетах. Эти же диспенсеры раньше других за 18 сут полностью испарили нанесенное вещество. Динамика выделения метил никотиноата из диспенсеров в двойных полиэтиленовых пакетах и при диссоциации его фосфата, хлорида и трифторацетата была примерно одинаковой. Такая динамика выделения метил никотиноата позволила предположить, что эти диспенсеры будут эффективно привлекать трипсов более 1-го мес. При этом следует отметить, что изготовление диспенсеров с соевыми формами аттрактанта

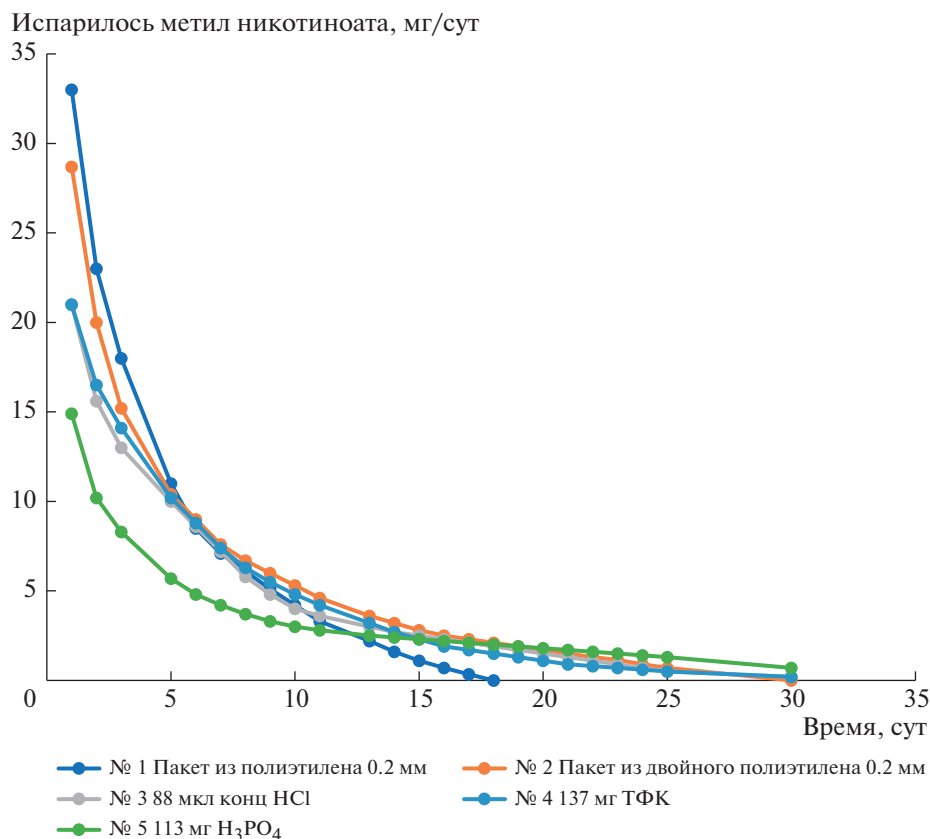


Рис. 2. Суточное испарение метил никотиноата (исходное нанесение 150 мг) с пористых губок в запаянных полиэтиленовых пакетах (№ 1, 2) и при диссоциации его солей (№ 3–5) в зависимости от времени.

значительно проще, чем запаивание пластин в двойные полиэтиленовые пакеты.

В настоящее время диспенсеры, снаряженные 150 мг метил никотиноата на пористые пластины в виде солей с соляной, фосфорной, лимонной и трифторуксусной кислотами, проходят полевые испытания на отлов ЗЦТ. Результаты полевых испытаний будут опубликованы по их окончании. Также начаты работы с солями этих же кислот с этил никотиноатом, а также с метил и этил изоникотиноатами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нанесение 150 мг метил никотиноата на пористые пластины в виде солей соляной, фосфорной, лимонной или трифторуксусной кислот позволяет сделать диспенсеры без запаивания в полимерные пакеты, которые постепенно выделяют в окружающий воздух метил никотиноат более 1-го мес. Этот способ позволяет изготавливать диспенсеры длительного срока действия для отлова трипсов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sampson C.* Management of the western flower trips on strawberry. Thesis submitted for the degree of PhD. Keele University, 2014. 278 p.
2. *Imai T., Mackawa M. and Murai T.* Attractiveness of methyl anthranilate and its related compounds to the flower thrips, *Thrips hawaiiensis* (Morgan), *T. coloratus* Schmutz, *T. flavus* Schrank and *Megalurothrips distalis* (Karny) (Thysanoptera: Thripidae) // *Appl. Entomol. Zool.* 2001. V. 36 (4). P. 475–478.
3. *Cao Yu, Wang J., Germinara G.S., Lijuan Wang, Yang H., Gao Y. and Li C.* Behavioral Responses of *Thrips hawaiiensis* (Thysanoptera: Thripidae) to Volatile Compounds Identified from *Gardenia jasminoides* Ellis (Gentianales: Rubiaceae) // *Insects.* 2020. V. 11. № 408. <https://doi.org/10.3390/insects11070408>
4. *Penman D.R., Osborne G.O., Worner S.P., Chapman R.B., McLaren G.F.* Ethyl nicotinate: A chemical attractant for *Trips obscuratus* (Thysanoptera: Thripidae) in Stonefruit in New Zealand // *J. Chem. Ecol.* 1982. V. 8. № 10. P. 1299–1303.
5. *Teulon D.A.J., Penman D.R., Ramakers P.M.J.* Volatile chemicals for *Trips* (Thysanoptera: Thripidae) host finding and applications for trips pest management // *J. Econom. Entomol.* 1993. V. 86. Iss. 5. P. 1405–1415.

6. Frey J.E., Cortada R. V., Heling H. The Potential of flower odours for use in population monitoring of western flower thrips *Frankliniella occidentalis* Perg. (Thysanoptera: Thripidae) // *Biocontrol Sci. Technol.* 1994. V. 4. P. 177–186.
7. Koschier E.H., De Kogel W.J. and Visser J.H. Assessing the attractiveness of volatile plant compounds to western flower thrips *Frankliniella occidentalis* // *J. Chem. Ecol.* 2000. V. 26. № 12. P. 2643–2655.
8. Davidson M.M., Teulon D.A.J., Perry N.B. Insect behaviour modifying compounds: Patent WO2005046330A1. 2003.11.13.
9. Teulon D.A.J., Davidson M.M., Hedderley D.I., James D.E., Fletcher C.D., Larsen L., Green V.C. and Perry N.B. 4-Pyridyl carbonyl and related compounds as thrips lures: Effectiveness for onion thrips and New Zealand flower thrips in field experiments // *J. Agric. Food Chem.* 2007. V. 55. P. 6198–6205.
10. Davidson M.M., Perry N.B., Larsen L., Green V.C., Butler R.C. and Teulon D.A.J. 4-Pyridyl carbonyl compounds as thrips lures: Effectiveness for western flower thrips in y-tube bioassays // *J. Agric. Food Chem.* 2008, V. 56. P. 6554–6561.
11. Teulon D.A.J., Nielsen M.C., James D.E., Winkler S., McLachlan A.R.G., Perry N.B. Combination of two odour chemical lures does not increase thrips capture in field bioassays // *New Zealand Plant Protect.* 2007. V. 60. P. 61–66.
12. Davidson M.M., Butler R.C., Teulon D.A.J. Pyridine compounds increase thrips (Thysanoptera: Thripidae) trap capture in an onion crop // *J. Econom. Entomol.* 2009. V. 102. № 4. P. 1468–1471.
13. Muvea A.M., Waiganjo M.M., Kutima H.L., Osiemo Z., Nyasani J.O., Subramanian S. Attraction of pest thrips (Thysanoptera: Thripidae) infesting French beans to coloured sticky traps with Lurem-TR and its utility for monitoring thrips populations. // *Inter. J. Tropic. Insect Sci.* 2014. V. 34. № 3. P. 197–206.
14. Nielsen M.C.K. Factors affecting the response of thrips to an olfactory cue. A thesis submitted in partial fulfillment of Doctor of Philosophy (Ph.D.). Lincoln University, 2013. 157 p.
15. Koschier E.H. Essential oil compounds for Thrips control – a review. (bibliography 105 sources) // *Nat. Product Commun.* 2008. V. 3. № 7. P. 1171–1182.

Method of Reducing the Volatility of Methyl Nicotinoate from Dispensers by Converting It into Salt Forms for Catching Thrips

A. Y. Lobur^{a,#}, N. G. Todorov^a, and K. A. Kuznetsov^a

^aAll-Russian Plant Quarantine Center (VNIIKR)
ul. Pogranichnaya 32, Moscow Region, Ramensky rayon, r.p. Bykovo 140150, Russia

[#]E-mail: Alex-lobur@yandex.ru

The dependence of the relative evaporation rate of methyl nicotinoate (an effective attractant for trapping thrips) is investigated the relative evaporation rate of methyl nicotinoate from dispensers during dissociation of its salts at room temperature, depending on the acid used, depends on the type of dispenser. It was found that applying 150 mg of methyl nicotinoate to porous plates in the form of salts of hydrochloric, phosphoric, citric or trifluoroacetic acids made it possible to make dispensers that gradually release methyl nicotinoate into the surrounding air for more than 1 month. This method makes it possible to manufacture long-life dispensers for catching thrips.

Key words: methyl nicotinoate, salts of methyl nicotinoate, dispenser, thrips.