

К. А. ГАР, Я. А. МАНДЕЛЬБАУМ, Н. Н. МЕЛЬНИКОВ,
К. Д. ШВЕЦОВА-ШИЛОВСКАЯ и В. И. ЧЕРНЕЦОВА

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МЕЧЕНЫХ АТОМОВ
К ИЗУЧЕНИЮ УСТОЙЧИВОСТИ КЛОПА-ЧЕРЕПАШКИ
К ДВУМ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМ ИНСЕКТИЦИДАМ
И ОПЫТ ИЗУЧЕНИЯ ПРОНИКНОВЕНИЯ ИХ В РАСТЕНИЯ**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 15 XII 1953)

Для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур все большее значение приобретают фосфорорганические инсектициды и, в частности, диэтил-4-нитрофенилтиофосфат или препарат НИУИФ-100 (тиофос), представляющий собой жидкость с т. кип. 115° при 0,03 мм рт. ст., d_4^{20} 1,2704, n_D^{20} 1,5374, т. пл. +6°. При производстве тиофоса может получаться и этил-4,4'-динитродифенилтиофосфат, являющейся кристаллическим малолетучим веществом с т. пл. 125°.

В нашей лаборатории было предпринято изучение этих двух соединений, меченных при помощи радиоактивного изотопа фосфора, в целях выяснения причин различной гибели насекомых и, в частности, вредного клопа-черепашки (*Eurygaster integriceps* Put.) от этих инсектицидов, а также для выяснения проникновения препарата тиофоса в растения*. Взрослые клопы опыливались навесками порошков (дустов), содержащих 1% действующего начала фосфорорганического инсектицида, и затем производились наблюдения за их отмиранием и анализы количества проникшего в тело черепашки инсектицида по интенсивности излучения. Предварительно поверхность тела черепашки тщательно обмывалась. Результаты измерения показаны в табл. 1, в которой приводятся данные двух серий опытов, поставленных в различное время с клопами, собранными в различных районах.

Таблица 1

Количество фосфора (в пересчете на диэтил-4-нитрофенилтиофосфат и этил-4,4'-динитродифенилтиофосфат), проникшего в тело черепашки при различной степени отравления

Препарат	Пол	Состояние черепашки					
		живые		парализованные		мертвые	
		оп. 1	оп. 2	оп. 1	оп. 2	оп. 1	оп. 2
Количество действующего начала, проникшего в тело черепашки, в мкг							
Диэтил-4-нитрофенилфосфат (1% дуст)	♂♂	1,1	—	2,1	—	6,4	10,2
	♀♀	2,2	—	7,4	6,5	9,5	10,9
Этил-4,4'-динитродифенилтиофосфат (1% дуст)	♂♂	—	14,7	5,8	28,7	—	54,6
	♀♀	3,8	30,0	7,3	48,8	15,3	56,9

* Токсикологические исследования осуществлялись К. А. Гаром и В. И. Чернецовой, синтез препаратов был осуществлен Я. А. Мандельбаумом и К. Д. Швецовой-Шиловской под руководством Н. Н. Мельникова.

Из приведенных данных, несмотря на различную устойчивость к действию ядов, обнаруженную у клопов в двух сериях опытов, следует:

1) Имеется прямая зависимость между количеством фосфора, обнаруженного в теле черепашки, и степенью ее отравления (внутри каждой из серий опытов).

2) Имеется значительная разница в устойчивости клопов различного пола к действию инсектицидов. Нами были сделаны наблюдения, что при опылировании посевов пшеницы 1% дустом тиофоса в одном из опытов гибель самок черепашки составляла 60%, а гибель самцов 77,6%. Однако тогда нельзя было доказать, что меньшая гибель самок обусловливается их большей биологической устойчивостью; можно было предположить, что имели значение и экологические особенности образа жизни черепашки. Опыты с мечеными инсектицидами ясно показали, что самки черепашки являются биологически более устойчивыми к действию инсектицидов, чем самцы, что косвенно подтверждает наблюдения Д. М. Федотова о большей устойчивости самок черепашки к неблагоприятным условиям (1).

3) Из сравнения количеств диэтил-4-нитрофенилтиофосфата и этил-4,4'-динитродифенилтиофосфата, проникающих в тело черепашки и вызывающих гибель, следует, что гибель наступала от меньших доз диэтил-4-нитрофенилтиофосфата, чем этил-4,4'-динитродифенилтиофосфата, что также хорошо увязывается с данными о меньшей токсичности этил-4,4'-динитродифенилтиофосфата (2).

Однако различные размеры гибели черепашки могут быть отнесены как за счет различной токсичности примененных соединений, так и за счет различного проникновения их в тело насекомых. Результаты наших опытов показывают, что различная гибель черепашки от этих двух соединений происходит именно от того, что последние обладают различной токсичностью для черепашки. Как видно, различная проницаемость инсектицидов в тело черепашки не является пассивным диффузионным процессом, а тесно связана с обменом и жизнедеятельностью насекомого. Это подтверждается тем, что при обработке мертвых особей проникновение инсектицидов резко снижалось и различия в проникновении инсектицидов в тело клопов различного пола исчезали.

Проникновение диэтил-4-нитрофенилтиофосфата (тиофоса) в растения. За последнее время в литературе уделяется много внимания вопросу о проникновении фосфорорганических инсектицидов в растения, разрабатываются специальные инсектициды, легко проникающие в ткани растений. Имеется много попыток использования тиофоса в качестве такого «системного» инсектицида (5). Однако вопрос о динамике проникновения и выведения тиофоса из растений изучен до последнего времени недостаточно или обосновывается только методом биологических испытаний. Между тем этот вопрос имеет большое практическое и теоретическое значение, так как возможность придания растениям инсектицидных свойств без опасности отравления людей и теплокровных животных при питании интоксигированными растениями или плодами с этих растений представляет весьма заманчивую перспективу в деле химической защиты растений.

Для решения вопроса об определении инсектицидов в растениях в неразрушенном виде мы применили методику экстракции P^{32} из растений, обработанных мечеными инсектицидами. Обоснованием методики служит то, что изучаемые фосфорорганические инсектициды нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях (3). При гидролизе фосфорорганические инсектициды разрушаются до фосфорной кислоты, хорошо растворимой в воде (4). Для определения общего количества проникшего в растение изотопа P^{32} была применена методика измерения фосфора в вырезках из листьев.

На рис. 1 показаны результаты определения проникновения тиофоса

в листья хризантемы через корни при поливе растений в почве водной эмульсией из 50% концентрата тиофоса в количестве 50 мл на вазон. Кривые 1 и 4 соответствуют концентрации эмульсии 0,05%, кривые 2 и 5 — концентрации 0,1% и кривые 3 и 6 — концентрации 0,2%. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют обнаруженному в растениях количеству тиофоса, рассчитанному по общему содержанию фосфора; кривые 4, 5 и 6 показывают обнаруженное в растениях количество тиофоса с учетом его гидролиза (фракция, растворимая в дихлорэтано).

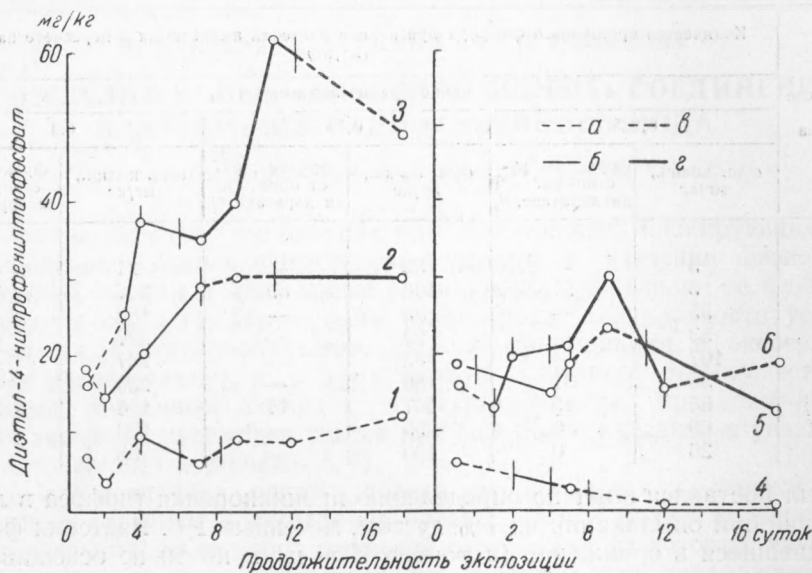


Рис. 1

На графике показана также гибель тли (*Aulacorthum pelargonii* Kalt.) на обработанных растениях: а — отсутствие гибели, б — незначительная гибель, в — гибель 20—30% особей и г — гибель более 50% особей.

Как видно из приведенных данных, применение для полива растений эмульсии даже в концентрации 0,2% не обеспечило полной гибели тли. Между тем количество проникшего инсектицида достигало в этом случае, с учетом разложения, 20—30 мг/кг, или 0,003% к зеленой массе растений. В другом опыте, когда растения находились в тени при пониженных температурах, проникновение инсектицидов в растения достигало 60 мг/кг, из них 50 мг/кг растворялось в дихлорэтано. В этом случае гибель тли через 2 суток достигла значительных размеров. При анализе тли, опавшей с отравленных растений, фосфор был обнаружен (в пересчете на тиофос) в количестве 22 мг/кг живого веса тли.

Проникновение инсектицида в растения различных видов происходит, очевидно, неодинаково. Однако при поливе растений свеклы и цинерарий количество проникшего инсектицида примерно соответствовало количеству инсектицида, проникающего в листья хризантемы (при разных концентрациях эмульсии). В следующем опыте эмульсией тиофоса были политы растения капусты, зараженные серой тлей (*Brevocoryne brassicae* L.). Количество проникшего инсектицида показано в табл. 2.

Несмотря на значительные количества проникшего инсектицида, гибели тли не происходило. Это наблюдение говорит о значительной устойчивости этого вида тли. Необходимо указать, что отмечено угнетение и засыхание листьев растений при поливе их эмульсией в концентрации от 0,05% и выше. В опыте с капустой, как и в опыте с хризантемами, отмечен значительный гидролиз тиофоса в растениях. Практически через

30 дней после полива в растениях остаются лишь продукты гидролиза, растворимые в воде. Аналогичные наблюдения сделаны в отношении хризантем и гортензий при анализе их в течение месяца. При этом гидролиз происходил несколько быстрее в растениях, которые освещались прямыми солнечными лучами.

Таблица 2

Проникновение фосфора из состава тиофоса при поливе растений капусты

Дни после полива	Количество проникшего фосфора при поливе растений эмульсиями в пересчете на тиофос (мг/кг)					
	концентрация эмульсий в %					
	0,025		0,05		0,1	
	общ. колич., мг/кг	фракция, растворим. в дихлорэтано, %	общ. колич., мг/кг	фракция, растворим. в дихлорэтано, %	общ. колич., мг/кг	фракция, растворим. в дихлорэтано, %
1	5	—	32	—	21	—
2	5	91	102	89	107	75
3	55	—	85	—	188	—
5	53	—	90	—	237	—
8	107	—	142	—	287	—
18	56	31	80	—	230	—
21	64	15	107	11	114	28
29	69	0	55	—	158	13
49	26	0	100	—	98	—

Был поставлен опыт по определению проникновения тиофоса в листья растений при опыливаниях их 1% дустом, меченым Р³². Растения фасоли, находившиеся в оранжерее (в ноябре 1950 г.) и почти не освещавшиеся солнцем, опыливались 1% дустом из расчета 4 г препарата на 1 м². Через некоторое время с растений срезалось по одному листу; листья взвешивались и тщательно обмывались до полного удаления остатков препарата с поверхности, затем экстрагировались водой и дихлорэтаном. При анализе листьев через 7 суток в них было найдено 8,6 мг/кг фосфора в пересчете на диэтил-4-нитрофенилтиофосфат, через 16 суток 13,5 мг/кг, а через 23 суток 3,6 мг/кг. При этом в дихлорэтан переходило на 7-е сутки 72%, а на 16-е сутки 58% фосфора. При повторении опытов в условиях яркого солнечного освещения (в мае 1951 г.) весь проникший в листья фасоли фосфор переходил уже на 4-й день в водную фракцию. В листьях пшеницы препарат был обнаружен лишь на 2-й день после обработки и в дальнейшем отсутствовал.

Приведенные данные в общем совпадают с литературными данными о результатах химических анализов (5) и показывают, что тиофос не является «системным» инсектицидом, пригодным для уничтожения насекомых через растения как при поливе почвы, так и при обработке листьев, что связано с недостаточным проникновением и сохранением его в растениях. С другой стороны, это обстоятельство позволяет разрешить обрабатывать плоды и овощи в короткие сроки перед уборкой урожая без опасности отравления людей или животных при питании плодами с обработанных растений.

Научный институт по удобрениям
и инсектофунгицидам

Поступило
3 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Сборн. Вредная черепашка, под ред. Д. М. Федотова, 1, изд. АН СССР, 1947.
² Н. Н. Мельников, П. В. Попов, Тезисы докл. на XIX пленуме секции защиты растений ВАСХНИЛ, Сталинабад, в. 4, 1949, стр. 18—22. ³ E. F. Williams, Ind. Eng. Chem., 43 (4), 950 (1951). ⁴ D. R. Pechk, Chem. and Ind., No. 33, 526 (1948).
⁵ F. F. Smith, J. Es. Entom., 43 (5), 758 (1950).