

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию **Мальцева Василия Константиновича** на тему: **«Разработка и усовершенствование методов контроля остаточных количеств инсектицидов, применяемых в защите масличных культур»**, представленную на соискание ученой степени кандидата биологических наук по научной специальности 4.1.3. «Агрохимия, агропочвоведение, защита и карантин растений»

Актуальность исследования. В современном сельском хозяйстве все большее значение приобретает применение комбинированных инсектицидов, сочетающих вещества из разных химических классов для достижения высокой начальной токсичности и длительного защитного эффекта. Среди препаратов, разрешенных для защиты рапса, подсолнечника и сои в России, перспективными являются инсектициды на основе комбинирования действующих веществ: пиретроидов (бифентрин, циперметрин) и фосфорорганических соединений (хлорпирифос). Использование таких комбинаций, согласно литературным данным, повышает эффективность защиты растений. Однако, определение остаточных количеств действующих веществ в растительном материале после применения комбинированных инсектицидов является сложной и дорогостоящей задачей. Существующие методики анализа требуют индивидуального подхода к каждому компоненту препарата, что подразумевает трудоемкую пробоподготовку и отдельные анализы для каждого вещества. В связи с этим разработка универсальных методик, позволяющих одновременно определять остаточные количества нескольких действующих веществ в комбинированных инсектицидах, является актуальной и приоритетной задачей.

Степень обоснованности и достоверности. Обоснованность представленной работы подтверждается результатами анализа литературных данных. В ходе исследования изучено 136 источников, из которых 50 были на иностранных языках. Достоверность исследований определяется значительным объемом полевых и лабораторных экспериментов с применением современной приборной базы, по итогам которых не только разработан оригинальный метод контроля остаточных количеств инсектицидов, но и на основании статистической обработки данных тестирования подтверждена результативность его применения.

Целью исследования являлась разработка метода одновременного определения остаточных количеств действующих веществ, составляющих основу современных комбинированных инсектицидов, применяемых в защите масличных культур.

Исследования проводились в соответствии с «Методикой полевого опыта» (Доспехов, 1985) и рекомендациями «Методических указаний по регистрационным испытаниям инсектицидов, акарицидов, феромонов, моллюскоцидов и родентицидов в растениеводстве» (Долженко и др., 2009 и 2022). В качестве базы для формирования процесса подготовки проб растительного материала применялся модифицированный подход QuEChERS (EN 15662:2018) в сочетании с экспериментальным подбором компонентов и задействованием метода физико-химического анализа на основе газожидкостной хроматографии с детектором электронного захвата. В результате

исследований получен достаточный объем экспериментальных данных для проведения статистической обработки.

Научная новизна. Автором впервые разработан уникальный метод одновременного определения остаточных количеств хлорпирифоса, бифентрина и циперметрина – трех ключевых компонентов современных комбинированных инсектицидов – в растительном материале основных масличных культур. Впервые было применено сочетание инновационного подхода к пробоподготовке из зеленой массы, урожая и получаемого из него масла рапса, подсолнечника и сои с классическим аналитическим методом. С использованием разработанного метода установлена динамика деградации хлорпирифоса и бифентрина в растениях рапса ярового и определено влияние метеоусловий на скорость разложения данных действующих веществ. Новым в результатах проведенных исследований является возможность контроля остаточных количеств инсектицидов в имаго медоносной пчелы. Усовершенствованный метод позволяет определять концентрации хлорпирифоса, бифентрина и циперметрина на уровнях, кратно меньших, чем ЛД₅₀, в первую очередь благодаря сочетанию оригинальной пробоподготовки и чувствительного метода анализа.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретически обоснованы и представлены пути совершенствования методов контроля остаточных количеств инсектицидов в урожае и продуктах переработки основных масличных культур. Исследования подтвердили, что оптимизация пробоподготовки и выбор специфических реагентов позволяют разрабатывать методы, совместимые с современным оборудованием. Эти методы способны одновременно определять несколько действующих веществ при очень низких пределах обнаружения (до 0,005 мг/кг) и высоких, 4 до 92 % показателях извлечения. Кроме того, полученные данные расширяют понимание процессов деградации хлорпирифоса и бифентрина под воздействием абиотических факторов.

Практическая значимость работы состоит в создании инновационного метода, позволяющего одновременно выявлять хлорпирифос, бифентрин и циперметрин в растительных субстратах масличных культур. Разработанный подход открывает возможности для исследования остаточных концентраций этих инсектицидов в любых их сочетаниях, что актуально при использовании комбинированных препаратов. По итогам проведенных исследований и анализа научной литературы была сформирована и официально зарегистрирована база данных «Данные по определению остаточных количеств инсектицидов при защите масличных культур» (Свидетельство о государственной регистрации № 2024623607 от 16.08.2024). Она предназначена для информационного обеспечения и практического руководства при выборе методов анализа конкретной растениеводческой продукции на содержание остаточных количеств химических средств борьбы с вредителями.

Положения, выносимые на защиту:

1. Рациональный подход к подготовке проб из растительного материала масличных культур в сочетании с базой классического аналитического метода.
2. Метод совместного (в одной пробе) определения остаточных количеств хлорпирифоса, бифентрина и циперметрина, причем в любой их комбинации, в

зеленой массе, урожае и получаемом из него масле основных (рапс, подсолнечник, соя) масличных культур и в имаго медоносной пчелы.

3. Результаты тестирования разработанного метода при практическом применении для контроля остаточных количеств хлорпирифоса, бифентрина и циперметрина.

Личный вклад. Диссертационная работа является результатом четырёхлетних исследований (2020–2024 гг.), проведенных лично автором в процессе обучения в аспирантуре ФГБНУ ВИЗР. Диссертантом выполнены анализ и интерпретация полученных результатов, подготовка и написание научных статей и диссертации.

Полнота изложения материалов диссертации в опубликованных работах. Апробация результатов исследований. Основные результаты диссертационной работы изложены в 9 публикациях, в том числе в 3 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ. Получено свидетельство о государственной регистрации за № 2024623607 от 16.08.2024 на базу данных «Данные по определению остаточных количеств инсектицидов при защите масличных культур» (в соавторстве). Результаты исследований были представлены на двух международных и одной всероссийской научно-практических конференциях, а также на Всероссийском конгрессе по защите растений.

Общая характеристика диссертации. Диссертационная работа изложена на 125 страницах машинописного текста и состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, списка публикаций по теме диссертации и 5 приложений. Работа иллюстрирована 26 рисунками и 21 таблицей, 5 из которых в приложениях. Библиография включает 136 источников, 50 из них на иностранном языке.

Структура диссертации формируется на основе цели, задач и методологии исследования. Диссертация В.К. Мальцева отличается логичным и последовательным изложением, структурной целостностью и логической завершенностью; она содержит новые научные результаты и положения, выносимые на защиту. Объем проведенных исследований достаточно полно отражен в материалах диссертации. Автореферат отражает ключевые аспекты диссертационной работы и включает наиболее важные результаты исследований.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулирована цель и поставлены задачи исследований, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, степень достоверности и апробация результатов, методология и методы исследований, выносимые на защиту положения диссертации, структура и объем диссертации.

В первой главе «Защита масличных культур от вредителей» представлен аналитический обзор научной литературы по теме исследований. А именно обосновывается необходимость эффективной защиты масличных культур (рапс, подсолнечник и соя) от вредителей, раскрывается перечень актуальных химических классов инсектицидов и тенденция к использованию комбинированных препаратов. Помимо этого, определены часто используемые в защите масличных культур действующие вещества: хлорпирифос, бифентрин и циперметрин. Проведен анализ уже имеющихся методов определения остаточных количеств, используемых в работе действующих веществ. Описаны современные подходы к пробоподготовке и анализу

действующих веществ. Помимо этого, обозначена проблема негативного влияния инсектицидных препаратов на медоносных пчёл и представлены современные методы контроля остаточных количеств действующих веществ в этих объектах.

Во второй главе «Материалы и методы исследования» охарактеризованы объекты исследований. Представлены схемы полевых опытов. Описаны методики проведения лабораторных и полевых экспериментов, а также статистической обработки полученных результатов.

В третьей главе «Фитосанитарные и методологические основы совместного определения действующих веществ комбинированных инсектицидов» показаны результаты разработки автором метода совместного определения остаточных количеств хлорпирифоса, бифентрина и циперметрина в растительных образцах рапса ярового и его валидации для определения остаточных количеств инсектицидов в урожае подсолнечника и сои. На начальном этапе разработки метода была проверена возможность совместного детектирования изучаемых действующих веществ как в гексане, так и на растительных образцах (зеленая масса, семена, масло). Подобраны схема пробоподготовки и оптимальные условия хроматографирования. Проведена внутрилабораторная валидация метода по верхнему и нижнему пределу определения. В итоге установлены значения полноты извлечения хлорпирифоса, бифентрина и циперметрина из зеленой массы, урожая и масла рапса ярового. Средние значения по результатам контроля исследуемых действующих веществ в урожае рапса находились в диапазоне от 77,5 % до 93,2 %. На этом фоне в целом наивысший процент извлечения (около 93%) достигался в отношении хлорпирифоса, а величина показателя по отдельным д.в. практически не зависела от анализируемого объекта, что указывает на высокую результативность и надежность разработанного метода.

С целью расширения сферы применения метода определения остаточных количеств действующих веществ проводилась его валидация в отношении подсолнечника и сои. По результатам проведенных анализов определены количественные значения, характеризующие действенность разработанного метода при совместном извлечении хлорпирифоса, бифентрина и циперметрина из растительного материала и масла подсолнечника и сои. Установлено, что пределы количественного определения и диапазоны определяемых концентраций всех трёх д.в. при контроле их содержания в зеленой массе абсолютно не зависят от вида растений. В то же время оценочные значения данных показателей при анализах урожая, и полученного из него масла имеют очевидные, а по отдельным позициям даже существенные различия по культурам. Уровни средних значений определения хлорпирифоса близки к 90 %, бифентрина – к 80 %, а циперметрина – превышают 86 %.

Четвертая глава посвящена апробации разработанного метода совместного определения остаточных количеств инсектицидов. В ходе исследования остатков инсектицида Фаскорд, КЭ (с содержанием 100 г/л альфа-циперметрина), использованного на подсолнечнике и сое (в дозировке 0,3 л/га), было установлено, что разработанный метод позволяет надежно идентифицировать как сам циперметрин, так и его изомер. Анализ проб зеленой массы, урожая и масла из трех различных

почвенно-климатических зон выявил, что остатки Фаскорда, КЭ обнаруживались в сое и подсолнечнике в течение 14 дней после обработки. Однако, через 21 день альфа-циперметрин в растительных образцах обеих культур уже не определялся.

Проведенное определение остаточных количеств хлорпирифоса и бифентрина в растительных образцах ярового рапса выявило их уверенную детекцию. Данный результат свидетельствует о соответствии выбранной схемы пробоподготовки и оптимальных условий хроматографирования. Динамика деградации остаточных количеств хлорпирифоса и бифентрина в пробах рапса демонстрирует частичную корреляцию с данными, полученными для альфа-циперметрина на подсолнечнике и сое. Полная деградация обоих действующих веществ фиксируется на стадии формирования зеленой массы, причем, согласно полученным показателям, для бифентрина этот процесс завершается в срок менее 14 суток.

Автор также провел детальное изучение динамики деградации хлорпирифоса и бифентрина, сравнивая результаты при однократном применении инсектицида в дозировке 0,6 л/га, при увеличении этой дозы вдвое и при двукратном внесении на посевах рапса. Полученные результаты динамики деградации действующих веществ указывают на снижение их концентрации в растениях до уровня ниже МДУ через 3 и 7 суток после обработки, соответственно. Анализ образцов урожая рапса ярового и полученного из него масла не выявил остаточных количеств указанных действующих веществ, что подтверждает безопасность продукции, даже при обработке в более поздние сроки. Срок ожидания до сбора урожая, даже при обработке после завершения цветения, не превышает 30 суток и соответствует установленным санитарно-гигиеническим нормативам.

Пятая глава посвящена разработке метода определения остаточных количеств инсектицидов в имаго медоносной пчелы. Для этого были определены подходы к качеству пробоподготовки и точному установлению диапазона определения концентраций. В основу пробоподготовки разрабатываемого метода лег подход QuEChERS. При этом было опробовано несколько различных вариантов экстракции и очистки проб из пчел. В дальнейшем подобраны условия хроматографирования, отличающиеся от аналогичных показателей в методике определения остаточных количеств в растениях масличных культур увеличением времени анализа. Помимо этого, изменен температурный режим хроматографирования и уменьшена скорость набора градиента температуры с 25 до 15 град/мин. Завершающим этапом в разработке метода определения остаточных количеств исследуемых действующих веществ в медоносных пчелах было проведение его внутрилабораторной валидации по верхнему и нижнему пределу определения. В результате обобщения и анализа полученных результатов определены показатели полноты извлечения. Их количественные значения в общем по трем д.в. превышают уровень в 80 %. Апробация метода определения остаточных количеств хлорпирифоса, бифентрина и циперметрина в имаго медоносной пчелы на реальных образцах показала действенность разработанного метода.

В заключении и практических рекомендациях автор подводит итоги проведенных исследований и дает практические рекомендации для разработки

методов одновременного определения остаточных количеств комбинированных инсектицидов.

Замечания по диссертации и автореферату:

1. В тексте диссертации отсутствует обоснование актуальности разработки методов контроля остаточных количеств пестицидов у взрослых медоносных пчел.

2. Для полноты исследования необходимо было включить в задачи исследований изучение деградации циперметрина в яровом рапсе наравне с хлорпирифосом и бифентрином.

3. Отсутствуют пояснения, чем обусловлен выбор рапса ярового в качестве тестовой культуры при разработке метода совместного определения остаточных количеств хлорпирифоса, бифентрина и циперметрина.

4. При изложении методик следовало бы более подробно остановиться на описании проводимых учетов, разграничить исследования по определению биологической эффективности и деградации действующих веществ инсектицида.

5. На представленной в диссертации схеме полевого опыта в виде рисунка показана только одна повторность без обозначений. Более информативно было бы показать все повторности с размещением вариантов.

6. В материалах исследований отсутствует указание на регионы РФ, из которых были отобраны образцы сои и подсолнечника, а также на методику их отбора и общее количество образцов, вовлеченных в анализ.

7. В разделе 3.1 отсутствует таблица с результатами учетов эффективности против основных вредителей рапса ярового. При описании результатов ничего не сказано об эффективности инсектицида Фосорган Дуо, КЭ в норме 1,2 л/га в отношении фитофагов.

8. Методику проведения исследований, изложенную в начале главы 4 (стр. 62) следовало бы поместить в главу «Материалы и методы исследований».

9. Учитывая, что соя относится к белковым культурам, представляется важным установить содержание изучаемых действующих веществ в белке с применением разработанного метода.

10. Работа содержит ряд стилистических шероховатостей и неточностей, которые стоит принять во внимание при подготовке будущих научных публикаций. Например, на стр. 46: «плотность присутствия вредителя»; там же: «действие препарата выразилось в снижении количества поврежденных плодов»; стр. 57: «по результатам проведенных аналитических действий»; стр. 85: «из результатов измерений следует, что в среднем масса опытных насекомых в свежем виде составляла» и т.п.

Тем не менее, сделанные замечания не снижают научную и практическую значимость диссертации и не влияют на положительную оценку выполненной работы.

Заключение по диссертационной работе.

Диссертационная работа Мальцева Василия Константиновича на тему: «Разработка и усовершенствование методов контроля остаточных количеств инсектицидов, применяемых в защите масличных культур», представленная на соискание ученой степени кандидата биологических наук, является завершенной

научно-квалификационной работой которая по своей актуальности, методическому решению поставленных задач, объему выполненной работы, научной новизне и практической значимости со-ответствует требованиям п. 9–14 «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями от 28.08.2017 г), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, В.К. Мальцев, заслуживает присуждения учёной степени кандидата биологических наук по научной специальности 4.1.3. «Агрохимия, агропочвоведение, защита и карантин растений».

Официальный оппонент

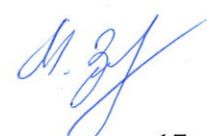
старший научный сотрудник лаборатории защиты растений агротехнологического отдела Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр «Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур имени В.С. Пустовойта» (ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК), кандидат сельскохозяйственных наук (специальность 06.01.11 – защита растений)

 Бушнева Надежда Анатольевна

26.08.2025

Подпись Надежды Анатольевны Бушневой заверяю:

учёный секретарь ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК,
кандидат биологических наук

 Мария Владимировна Захарова

350038, г. Краснодар, ул. им. Филатова, д. 17

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный центр «Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур имени В.С. Пустовойта»

Тел.: 8(861)255-59-33, факс: 8(861)254-27-80, vniimk@vniimk.ru