

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043784**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.06.23

(51) Int. Cl. *A01N 35/04* (2006.01)
A01M 1/02 (2006.01)

(21) Номер заявки
202100205

(22) Дата подачи заявки
2021.08.02

(54) СОЛИ (C₁-C₂) АЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ НИКОТИНОВОЙ И ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТ ДЛЯ ОТЛОВА НЕСКОЛЬКИХ ВИДОВ НАСЕКОМЫХ-ВРЕДИТЕЛЕЙ ОТРЯДА ТРИПСОВ

(43) 2022.01.31

(96) 2021000088 (RU) 2021.08.02

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ФГБУ "ВНИИКР",
ВСЕРОССИЙСКИЙ ЦЕНТР
КАРАНТИНА РАСТЕНИЙ (RU)**

(72) Изобретатель:
**Лобур Александр Юрьевич, Кузнецов
Константин Алексеевич, Тодоров
Николай Георгиевич (RU)**

(56) DAVID A.J. et al.: "Efficacy of a non-pheromone semiochemical for trapping of western flower thrips in the presence of competing plant volatiles in a nectarine orchard", Spanish Journal of Agricultural Research 16(3), eISSN: 2171-9292, July 2018, p. 1-6, DOI: 10.5424/sjar/2018163-13060, реферат, с. 2-4

EP-A1-2499910
RU-C2-2674873

ELISABETH H. KOSCHIER et al.: "The effect of background plant odours on the behavioural responses of *Frankliniella occidentalis* to attractive or repellent compounds in a Y-tube olfactometer", Entomologia Experimentalis et Applicata, vol. 163, issue 2, p. 160-169, 12 April 2017, DOI: 10.1111/eea.12566, реферат, с. 161-166
EA-A1-201690681

(57) Изобретение заключается в применении солей органической и/или неорганической кислот (C₁-C₂) алкиловых эфиров никотиновой и/или изоникотиновой кислот для получения диспенсеров для привлечения насекомых отряда трипсов: западный цветочный трипс *Frankliniella occidentalis*, табачный трипс *Trips tabaci*, новозеландский цветочный трипс *Trips obscuratus*, трипс кальцитарный *Trips calcaratus*, *Frankliniella intonsa* и др., - потому что солевые формы позволяют увеличить во времени испарение указанных эфиров в природных условиях и тем самым увеличивают продолжительность и эффективность отлова насекомых.

B1

043784

**043784
B1**

Изобретение относится к области энтомологии, а именно к получению диспенсеров, включающих солевые формы сложных эфиров никотиновой и/или изоникотиновой кислот в качестве аттрактанта для привлечения насекомых-вредителей отряда трипсов.

Уровень техники

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 Tospovirus (TSWV), поражающий более 360 видов растений).

Визуальное обнаружение вредителя для своевременной защиты культурных растений затруднено 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 от инсектицидов несет больший урон чем ЗЦТ. 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].

Ранее было установлено, что наряду с компонентами природных масел трипсов привлекают эфиры никотиновой и изоникотиновой кислоты [2, 3]. В опытах на офлактометре было установлено, что этилникотиноат 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. Предполагают, что у трипсов для распознавания ароматов только один рецептор и поэтому нет синергизма при применении нескольких аттрактантов [4]. Алкилникотиноаты и изоникотиноаты привлекают наряду с ЗЦТ многие другие виды трипсов-вредителей: табачный трипс (*Trips tabaci*), новозеландский цветочный трипс (*Trips obscuratus*), трипс кальцитарный (*Trips calcaratus*), *Frankliniella intonsa* и др. [1, 3].

Одна из компаний по производству продуктов комплексной борьбы с вредителями Koppert 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 [5].

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 диссертационных работ на соискание ученой степени и обобщающего обзора [1, 6, 7].

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 [1]. На взгляд авторов скорость испарения аттрактанта 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.

Задача данного изобретения состоит в нахождении средства для обеспечения оптимальной скорости испарения алкилникотиноатов и изоникотиноатов путем их перевода в различные солевые формы.

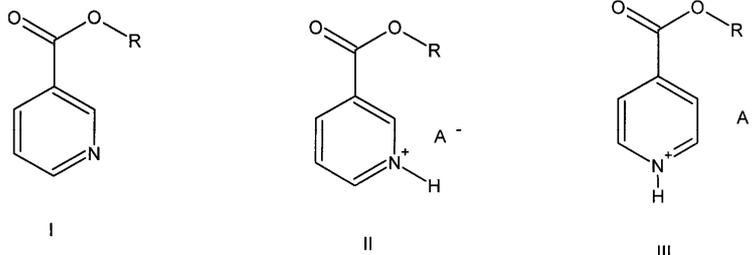
Экспериментальная часть

В качестве диспенсеров использовали пластины 2×2.5 см, нарезанные из коммерчески доступных губчатых салфеток York 17.5×15.5 см. Алкилникотиноаты и изоникотиноаты и их солевые формы нанесли на диспенсеры в виде раствора в метаноле. Растворитель после нанесения в течение 1 ч полностью испарялся. Опыты по испарению алкилникотиноатов и изоникотиноатов проводили в лабораторном шкафу со скоростью потока воздуха 0.1-0.2 м/с. Температура воздуха была в пределах 20-24°C. Относительная влажность воздуха колебалась от 62 до 96%. Диспенсеры развешивали на проволоке на расстоянии не менее 4 см друг от друга. Для гравиметрического анализа использовали аналитические весы ViBRA HT 224RCE. Опыты проводили с четырьмя параллельными измерениями. Обработку результатов

проводили стандартным статистическим методом. Относительное стандартное отклонение результатов не превышало 10%.

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 [1]. Упаковка диспенсеров в специальные пластиковые конструкции приводит к существенному удорожанию изделия.

В случае аминов, каковыми являются никотиноаты, другим способом существенно снизить скорость испарения вещества является перевод их в солевую форму.



I - алкил никотиноат, R=CH₃, C₂H₅;

II - соль алкил никотиноата;

III - соль алкил изоникотиноата.

Скорость термической диссоциации различных солей алкил никотиноата и изоникотиноата с открытой поверхности обусловлена многими факторами: температурой, площадью поверхности испарения, скоростью обдувающего потока воздуха, летучестью амина, силой и летучестью кислоты. Целью работы было подобрать кислоты для постепенного выделения алкил никотиноатов с диспенсера в течение длительного времени, а не установить точные физические константы. Поэтому эксперименты носят сравнительный характер.

Кислоты применяются органические: трифторуксусная, лимонная, щавелевая и неорганические: соляная, серная, фосфорная, бромистоводородная. Солевые формы никотиноатов и изоникотиноатов можно получать как растворением готовых солей, так и нанесением кислот и аминов или их растворов раздельно, при этом соотношение может отличаться от эквивалентного или эквивалентного.

В качестве примера приводим данные по опытам с метил никотиноатом. Метил никотиноат 150 мг (1.095 мкмоль) наносили на диспенсер в виде раствора в 0.5 мл метанола. В раствор добавляли эквивалентное количество кислоты (вес указан в табл. 1). В контрольном опыте метил никотиноат наносили в виде основания без добавления кислоты.

Таблица 1

Испарение солевых форм метил никотиноата с пористых губок (2×2.5 см) во времени

№ пп	Нанесено на диспенсер кислоты, мг	Вес вещества (соли или кислоты) на диспенсере (среднее, n=4) после нанесения через время (сутки), мг													
		0.5 ч	1	2	3	6	8	12	15	19	21	35	41	45	52
1	55мг НСООН	205	83	18	1										
2	66мг АсОН	216	0												
3	137мг CF ₃ CO ₂ H	287	237	206	179	156	127	97	56	44	39	10	9	5	
4	232 мг лимонной к-ты	382	340	342		337	314	310	298	294	278		284	*	*
5	88 мкл конц НСl	190	163	144	130	87	64	48	30	20	15	2			
6	113 мг Н ₃ РO ₄	263	193	185	172	164	160	151	141	128	*	*	*	*	*
7	0	150	0												

* Органолептически запах присутствует.

Из экспериментальных данных, представленных в табл. 1, видно, что соли метил никотиноата со слабыми органическими кислотами оказались нестойкими и полностью испарялись на воздухе с порис-

тых пластин за 1-3 дня. Метил никотиноат в контрольном опыте без добавления кислоты полностью испарился за 12 ч. Соль с соляной кислотой испарялась более месяца. Соль с трифторуксусной кислотой испарялась полтора месяца. Убыль веса пластин с солями нелетучих кислот, лимонной и фосфорной, наблюдалась 2 и 3 недели соответственно. При этом наблюдалось увеличение веса пластин при увеличении влажности воздуха. Вероятно, пластины с этими солями проявляли гигроскопичность. Для наглядности динамики испарения солей метил никотиноата экспериментальные результаты представлены в графическом виде на чертеже.

Пластины с солями лимонной и фосфорной кислот пахли метил никотиноатом более 50 дней. Органолептический анализ оказался удобным способом контроля, так как алкил никотиноаты имеют сильный выраженный запах и при этом не токсичны. Можно предположить, что пока пластины пахнут они будут привлекать ЗЦТ. Такие же гравиметрические опыты были проведены с этил никотиноатом, а также с метил и этил изоникотиноатами. Соли соответствующих кислот вели себя примерно также.

Для проверки эффективности диспенсеров с соевыми формами метил никотиноата были проведены испытания по отлову трипсов на синие липкие пластины в теплице с посадками огурцов. Ловушки размещались на расстоянии 5 м между собой и 5 м между рядами. По ходу эксперимента ловушки меняли местами путем ежедневного сдвига на одну позицию. Каждого варианта было по 5 ловушек. Всего 5 вариантов вместе с контролем. Суммарное количество выловленных трипсов за 37 дней каждого варианта и отношение этого количества к контролю приведено в табл. 2.

Таблица 2

Результаты полевых испытаний

Вариант	Состав	Количество выловленных трипсов	Увеличение отлова относительно контроля
1	150 мг Ме-никотиноата	4421	1.03
2	150 мг Ме-никотиноата + 113 мг H ₃ PO ₄	7113	1.65
3	150 мг Ме-никотиноата + 221 мг CitH ₃	9372	2.18
4	150 мг Ме-никотиноата + 94 мкл HCl	8068	1.87
5	Контроль 0 мг	4306	1

Выводы.

Нанесение 150 мг метил никотиноата на пористые пластины в виде солей с соляной, фосфорной, лимонной или трифторуксусной кислотами позволяет сделать диспенсеры, которые постепенно выделяют в окружающий воздух метил никотиноат более месяца. Этот способ позволяет изготавливать диспенсеры длительного срока действия для отлова ЗЦТ, *Thrips calcaratus*, *Frankliniella intonsa*, *Thrips obscuratus*, *Thrips tabaci* и других насекомых. При этом авторские диспенсеры имеют простую конструкцию в отличие от известных коммерческих диспенсеров. Полевые испытания показали эффективность применения синих липких ловушек с диспенсерами с соевыми формами метил никотиноата в условиях закрытого грунта.

Список литературы

- 1 Mette-Cecilie Krause Nielsen (2013) Factors affecting the response of thrips to an olfactory cue. A thesis submitted in partial fulfilment of Doctor of Philosophy (Ph.D.) at Lincoln University
- 2 D.R. Penman, G.O. Osborne, S.P. Worner, R.B. Chapman and G.F. McLaren // Ethyl nicotinate: A chemical attractant for *Thrips obscuratus* (Thysanoptera: Thripidae) in Stonefruit in New Zealand // J. of Chem. Ecology, 1982, Vol. 8, № 10, pp. 1299-1303
- 3 D.A.J. Teulon, D.R. Penman, P.M.J. Ramakers // Volatile chemicals for Trips (Thysanoptera: Thripidae) host finding and applications for trips pest management // J. of Economic Entomology, 1993, V. 86. Issue 5, Pp. 1405-1415

4 E.H. Koschier, W.J. De Kogel and J.H. Visser // Assessing the attractiveness of volatile plant compounds to western flower thrips *Frankliniella occidentalis* .J. of Chemical Ecology, 2000, Vol. 26, № 12, pp 2643-2655

5 A.M. Muvea, M.M. Waiganjo, H.L. Kutima, Z. Osiemo, J.O. Nyasani and S. Subramanian Attraction of pest thrips (Thysanoptera: Thripidae) infesting French beans to coloured sticky traps with Lurem-TR and its utility for monitoring thrips populations International Journal of Tropical Insect Science Vol. 34, No. 3, pp. 197–206, 2014

6 Clare Sampson (2014), Management of the western flower trips on strawberry. Thesis submitted for the degree of PhD, Keele University

7 Elisabeth H. Koschier. Essential oil compounds for Thrips control – a review. Natural Product Communications, 2008, Vol. 3, № 7, pp 1171-1182, библио.105

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Диспенсер для привлечения насекомых *Frankliniella occidentalis* (западный цветочный трипс), содержащий соль органической и/или неорганической кислот метилового и/или этилового эфиров никотиновой и/или изоникотиновой кислот.

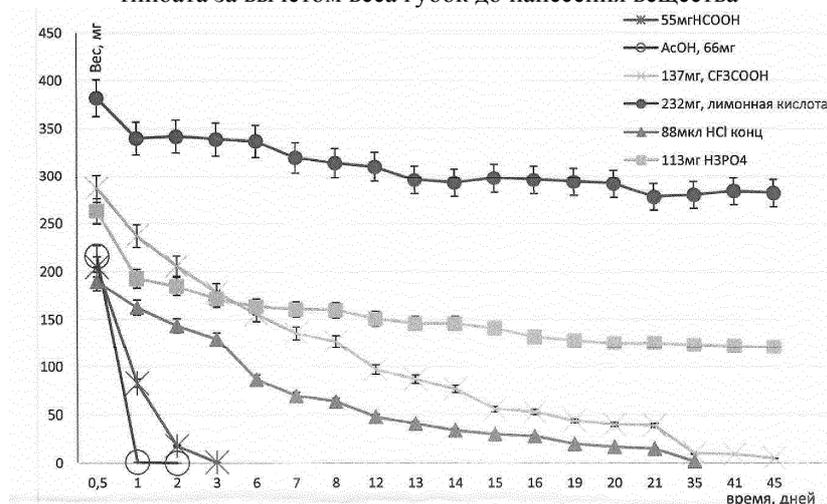
2. Диспенсер по п.1, где соль метилового и/или этилового эфиров никотиновой и/или изоникотиновой кислот представляет собой трифторацетат, цитрат, оксалат, фосфат, сульфат, хлорид, бромид, фторид или их смесь.

3. Диспенсер по пп.1, 2, где основа для нанесения соли метилового и/или этилового эфиров никотиновой и/или изоникотиновой кислот представляет собой пористую губку.

4. Ловушка для насекомых, включающая диспенсер по пп.1-3.

5. Применение ловушки по п.4 для отлова насекомых *Frankliniella occidentalis*.

Снижение веса пористых губок (2×2.5 см) во времени после нанесения на них солевых форм метил никотиноата за вычетом веса губок до нанесения вещества



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2