

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202400003 (13) A2

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.06.28

(51) Int. Cl. C07K 5/06 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2024.01.09

(54) ГИДРОСУЛЬФИТНЫЕ АДДУКТЫ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ В КАЧЕСТВЕ АТТРАКТАНТОВ ДЛЯ ОТЛОВА НЕСКОЛЬКИХ ВИДОВ НАСЕКОМЫХ-ВРЕДИТЕЛЕЙ ОТРЯДА ТРИПСОВ

(96) 2024000003 (RU) 2024.01.09

(72) Изобретатель:

(71) Заявитель:
ФГБУ "ВНИИКР",
ВСЕРОССИЙСКИЙ ЦЕНТР
КАРАНТИНА РАСТЕНИЙ (RU)

Тодоров Николай Георгиевич, Лобур
Александр Юрьевич (RU)

(74) Представитель:

Тодоров Н.Г. (RU)

(57) Изобретение относится к применению α -гидроксibenзилсульфоната натрия, или α -гидрокси-4-метоксибензилсульфоната натрия, или α -гидрокси-2-метоксибензилсульфоната натрия или их смеси, которые при гидролизе в естественных условиях высвобождают постепенно бензальдегид, 4-метоксибензальдегид, 2-метоксибензальдегид, которые являются аттрактантами для насекомых западного цветочного трипса (*Frankliniella occidentalis*), увеличивая тем самым время действия аттрактанта.

202400003

A2

A2

202400003

Гидросульфитные аддукты ароматических альдегидов в качестве аттрактантов для отлова нескольких видов насекомых-вредителей отряда трипсов

Изобретение относится к области энтомологии, а именно, к получению диспенсеров, включающих сульфитные аддукты альдегидов в качестве аттрактанта для привлечения насекомых-вредителей отряда трипсов.

1. Уровень техники

Западный цветочный трипс (ЗЦТ) *Frankliniella occidentalis* является одним из наиболее опасных вредителей овощных, декоративных и цветочных растений защищенного грунта. ЗЦТ опасен тем, что наносит растениям непосредственные повреждения и способен переносить вирусы – возбудители опасных заболеваний растений. Для обеспечения высокой эффективности защитных мероприятий необходимо своевременное обнаружение трипса на растениях, выявление возможных очагов заражения и наблюдение за сезонной динамикой его численности. Проведение этих мероприятий осложняется тем, что, например, на стадии куколки насекомые развиваются в почве, из-за чего зачастую вредитель не может быть вовремя обнаружен и выявлен, что особенно опасно при выращивании растений из рассады. Если опоздать со своевременным выявлением вредителя, можно наблюдать его активное развитие в разных стадиях. В таком случае последующее проведение защитных мероприятий не всегда способно обеспечить успешную борьбу. Применение инсектицидов для защиты урожая ограничено тем, что у калифорнийского трипса быстро вырабатывается резистентность, при этом популяция энтомофагов, сдерживающая рост количества ЗЦТ несёт большой урон. В результате, после обработки возможен всплеск популяции трипсов [2].

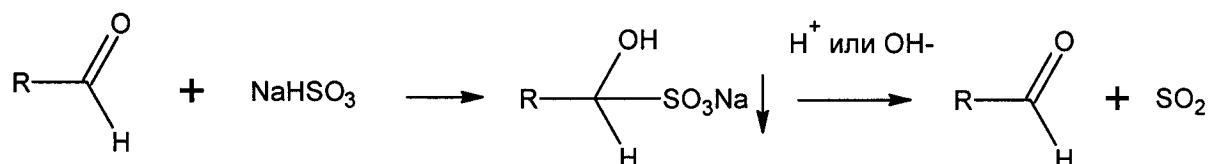
Визуальное обнаружение трипсов затруднено его малыми размерами и скрытым образом жизни. Поэтому для их обнаружения используют различные ловушки. Современный подход мониторинга трипсов – это применение клеевых цветных ловушек в сочетании с аттрактантом [1]. Впервые отлов трипсов водными ловушками с использованием альдегидов описал Френсис Хоуллетт (Howlett, F.M.) в 1914 году [3]. Водные ловушки представляли собой миски, в которые помещали полпинты воды и 2 мл соответствующего альдегида. В качестве аттрактантов тестировались альдегиды: анисовый, коричный, салициловый и бензальдегид.

Трипсов привлекают природные душистые масла, например, анисовое и жасминовое [4, 5]. Природные масла, как правило представляют собой многокомпонентные смеси. Многие из веществ, входящие в состав масел в индивидуальном виде также привлекают трипсов [6].

В опытах на ольфактометре Кошер и др. исследовал аттрактивность розового и гераниевого масел, ряда природных веществ и этилникотината для ЗЦТ [7]. Хотя предпочтение было сделано авторами в пользу этилникотината, ряд веществ не уступали этому соединению. Среди них можно выделить такие соединения как бензальдегид, 4MeO-бензальдегид (анисовый альдегид) и 2MeO-бензальдегид (орто-анисовый альдегид). В ряде других работ также была показана высокая аттрактивность к трипсам этих альдегидов [8, 9]. Эти альдегиды имеют относительно невысокую температуру кипения и быстро испаряются с губчатых диспенсеров. Возможно поэтому эти относительно дешёвые и легкодоступные соединения не нашли практического применения для изготовления диспенсеров. Необходимо создать диспенсер, который будет равномерно и медленно испарять указанные альдегиды. Здесь мы описываем диспенсер, в котором способ ограничения испарения достигается за счет образования нелетучего и нестойкого аддукта.

Обоснование

Известно, что многие альдегиды обратимо реагируют с гидросульфитом натрия с образованием заряженного аддукта α -гидросисульфоната натрия. Эти аддукты химически нестойкие и разлагаются в кислых и щелочных условиях. На этой реакции основано выделение и очистка альдегидов [10, 11].



Мы предположили, что на воздухе эти аддукты будут медленно разлагаться с выделением летучих альдегидов. Применение сульфитных аддуктов альдегидов для привлечения трипсов в литературе не описано. Поэтому было целесообразно исследовать возможность практического использования подобных аддуктов. Дополнительным преимуществом данных соединений является то, что альдегиды в этих аддуктах защищены от реакций окисления, конденсации и диспропорционирования, то есть становятся более стабильными при хранении и применении. Предварительно необходимо было исследовать скорость испарения ароматических альдегидов с диспенсеров, содержащих их сульфитные аддукты в лабораторных условиях.

В качестве диспенсеров использовали пластины 2 x 2.5 см, нарезанные из коммерчески доступных губчатых салфеток. Опыты по испарению альдегидов проводили в лабораторном вытяжном шкафу со скоростью потока воздуха 0.1-0.2 м/с. Температура воздуха была в пределах 20-24 °С. Относительная влажность воздуха колебалась от 39 до 87 %. Для гравиметрического анализа использовали аналитические весы ViBRA NT 224RCE. Опыты проводили с четырьмя параллельными измерениями. Обработку результатов проводили стандартным статистическим методом.

Исследование скорости испарения свободных альдегидов с губчатых диспенсеров.

Время полного испарения альдегидов определяли по убыли массы до первоначальной. На диспенсеры наносили по 100 мг вещества. Известно, что помещение диспенсеров в полиэтиленовые пакеты замедляет скорость испарения веществ. Поэтому часть диспенсеров поместили в ЗИП (ZIP Lock) пакеты из полиэтилена толщиной 50 мкм. Результаты определения времени полного испарения альдегидов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Испарение свободных альдегидов с диспенсеров.

N		Время полного испарения альдегида, суток	
		Открытый диспенсер	Диспенсер в ЗИП пакете
1	Бензальдегид	1	3
2	2-МеО-бензальдегид	4	7
3	4-МеО-бензальдегид	4	5

Относительное стандартное отклонение результатов не превышало 10 %. Во всех случаях альдегиды полностью испарялись быстрее 4 дней, а из ЗИП пакетов не дольше 7 дней.

Определение скорости испарения альдегидов из сульфитных аддуктов с диспенсеров.

На диспенсеры сначала наносили 200 мкл насыщенного (42%) раствора бисульфита натрия, а затем 100 мг ароматического альдегида. В случае твёрдых веществ (2-МеО-бензальдегид) вещество наносили в виде раствора в метаноле. Диспенсеры развешивали на проволоке на расстоянии не менее 4 см друг от друга. Через определённые промежутки времени часть диспенсеров изымали для анализа. Для установления оставшегося на диспенсере альдегида к анализируемым диспенсерам добавляли в 1 мл насыщенного раствора

карбоната калия и 3 мл этилацетата. Экстракцию проводили 2 ч с периодическим встряхиванием. Отделяли аликвотную часть органического слоя, разбавляли его в 10 раз и анализировали. Количественное определение проводили с помощью газовой хроматографии.

Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Испарение альдегидов из сульфитных аддуктов с диспенсеров.

№ пп	Альдегид	Содержание альдегида в % от исходного					
		8	13	17	24	31	48
	τ, сут						
1	Безальдегид	92	61	56	50	46	40
2	2-МеО безальдегид	90	78	68	65	63	61
3	4-МеО безальдегид	93	86	83	73	71	69

В лабораторных условиях сульфитные аддукты постепенно выделяли альдегиды. 2-МеО и 4-МеО безальдегиды в течении полутора месяцев испарились менее чем на 60 %, что существенно дольше чем время испарения свободных альдегидов с диспенсеров и является достаточным для их практического применения.

Полевые испытания эффективности отлова трипсов синими клеевыми ловушками (10 x 25 см) с сульфитными аддуктами альдегидов проводили в теплицах площадью 6000 м². Всего было четыре варианта по 6 повторов. На один диспенсер наносили 155 мкл 30% водного раствора бисульфита натрия (0.55 ммоль, примерно 1.5 эквивалента), а затем 50 мг соответствующего альдегида. Наряду с аддуктами индивидуальных альдегидов испытывали также аддукты смеси всех трёх альдегидов по 25 мг каждого. Ловушки вешивали на расстоянии 6 x 5 м друг от друга. Сначала ввесили контрольные пронумерованные ловушки без диспенсеров. Через три дня провели подсчёт отловленных трипсов. Контрольные ловушки заменили на тех же местах на опытные с испытываемыми диспенсерами. Через три дня

провели подсчёт отловленных трипсов. Результаты испытаний представлены в таблице 3. К (в таблице) – это отношение количества отловленных трипсов на опытных ловушках к количеству отловленным насекомым на контрольных ловушках.

Таблица 3. Суммарный отлов трипсов за три дня синими клеевыми ловушками и ловушками с диспенсерами с сульфитными аддуктами альдегидов. 5 повторов каждого варианта.

Вариант	Аддукт с бисульфитом натрия	Суммарное количество отловленных трипсов		К – увеличение отлова
		ловушки без диспенсеров	ловушки с диспенсерами	
1	Бензальдегид	17	113	6,6
2	2-МеО-бензальдегид	20	208	10,7
3	4-МеО-бензальдегид	18	223	12,4
4	Смесь трёх альдегидов	23	198	8,6

Таким образом, применение диспенсеров с сульфитными аддуктами 2-МеО и 4-МеО- бензальдегидов, а также их смесями увеличивал отлов трипсов синими клеевыми ловушками более чем в 8 раз.

Соответственно, сульфитные аддукты вышеуказанных альдегидов могут применяться, как и сами альдегиды, для получения энтомологических диспенсеров, которые являются частью энтомологических ловушек. Ловушки могут использоваться для сигнализации начала вылета ЗЦТ и для их отлова и/или уничтожения западного цветочного трипса (*Frankliniella occidentalis*). Диспенсеры могут содержать 100 мг и более, предпочтительно от 100 до 1000 мг сульфитных аддуктов указанных альдегидов. Для отлова насекомых применяют от 10 и более ловушек на гектар, предпочтительно от 10 до 500

ловушек. Для определения количественного максимума вылета насекомых (для сигнализации) можно использовать меньше 10 ловушек на гектар, после чего большинство насекомых уничтожаются обработкой среды их обитания инсектицидами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sampson C. Management of the western flower thrips on strawberry: Thesis submitted for the degree of PhD. Keele University, 2014. 278 p.
2. Ижевский С.С. Западный цветочный трипс // Защита и карантин растений, 1996. – № 2. – С. 34-35.
3. Howlett, F.M. A trap for thrips. // Journal of Economic Biology. 1914. IX, P. 21-23.
4. 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. 11. 408; doi:10.3390/insects11070408.
5. Чумак П.Я. Аттрактивные свойства анисового масла // Защита и карантин растений, 2014. – № 8. – С. 32.
6. 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. 36 (4). P. 475–478.
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. of Chemical Ecology. 2000. V. 26. № 12. P. 2643-2655.

8. *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. of Economic Entomology*. 1993. V. 86. Issue 5. P. 1405-1415.
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. В. Хиккимботтом. Реакции органических соединений, 1939, С. 172-173.
11. *Furigay M.H., Boucher M.M., Mizgier N., Brindle C.S.* // Separation of Aldehydes and Reactive Ketones from Mixtures Using a Bisulfite Extraction Protocol // *Journal of Visualized Experiments*, 2018, April. P. 1-10. DOI: doi:10.3791/57639.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- 1) Энтомологический диспенсер, представляющий собой синтетический губчатый материал, содержащий α -гидроксибензилсульфонат натрия или α -гидрокси-4-метоксибензилсульфонат натрия или α -гидрокси-2-метоксибензилсульфонат натрия или их смесь.
- 2) Диспенсер по п.1, где α -гидроксибензилсульфонат натрия или α -гидрокси-4-метоксибензилсульфонат натрия или α -гидрокси-2-метоксибензилсульфонат натрия или их смесь содержатся в количестве от 100 до 1000 мг.
- 3) Энтомологическая ловушка, содержащая диспенсер по п.п.1-2.
- 4) Способ отлова или уничтожения насекомых западного цветочного трипса (*Frankliniella occidentalis*), заключающийся в размещении ловушек по п.3 в среде обитания указанного насекомого в период активности.
- 5) Способ по п.4, в котором ловушки размещаются от 10 до 500 штук на гектар.
- 6) Применение α -гидроксибензилсульфоната натрия или α -гидрокси-4-метоксибензилсульфоната натрия или α -гидрокси-2-метоксибензилсульфоната натрия или их смеси для изготовления диспенсеров по п.п.1,2 и/или ловушек по п.3.
- 7) Применение α -гидроксибензилсульфоната натрия или α -гидрокси-4-метоксибензилсульфоната натрия или α -гидрокси-2-метоксибензилсульфоната натрия или их смеси для отлова и/или уничтожения западного цветочного трипса.
- 8) Применение диспенсера по п.п.1,2 и/или ловушки по п.3 для сигнализации начала вылета насекомых западного цветочного трипса