

УДК 632.95:543

## ЭМИССИЯ ДЕЙСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ РЯДА ПЕСТИЦИДОВ

К.В. ДЕЙКОВ, К. ХУРЛЕ, Н. МЮЛЛЭДЕР

(Кафедра химических средств защиты растений МСХА  
и Институт фитомедицины Университета  
Хойенхайм, ФРГ)

Представлены результаты модельных опытов, проведенных совместно кафедрой химических средств защиты растений (МСХА) и Институтом фитомедицины Университета Хойенхайм (ФРГ), по определению в воздухе ряда действующих веществ пестицидов (тербутилазина, пендиметалина, фенпропиморфа, винклозолина, паратион-этила и шпримикарба), принадлежащих к различным химическим группам, с целью исследования величины их эмиссии после обработки почвы. Установлена зависимость между давлением насыщенного пара, а также сорбционной способностью действующих веществ пестицидов и динамикой их эмиссии. Прямой зависимости между растворимостью их в воде и эмиссией не выявлено. В течение первых 72 ч после обработки почвы пестицидами в рекомендованной норме в воздух имитировало в пересчете на единицу площади, использованной в опыте (0,6 м<sup>2</sup>): паратион-этила — 315,9 мкг; фенпропиморфа — 2111,3, шпримикарба — 330,8, тербутилазина — 409,7, винклозолина — 710,6 и пендиметалина — 1443,2 мкг. Внесение препаратов по вегетирующим растениям щирцы (*Amaranthus retroflexus*) увеличивало эмиссию паратион-этила, фенпропиморфа и пендиметалина в 4 раза, а шпримикарба и винклозолина в 3,5 раза, но не влияло на эмиссию тербутилазина.

Улетучивание (эмиссия) действующих веществ (ДВ) пестицидов и их метаболитов в процессе опрыскивания, а также позднее с поверхности почвы и растений является главной причиной их глобального распространения.

Улетучиваясь, действующие вещества и некоторые метаболиты смешиваются с воздухом, сорбируются мелкими частицами воды и пыли. Образующиеся при этом аэрозоли переносятся воздушными массами (трансмиссия) на

значительные расстояния. При относительно длительном пребывании в воздухе ДВ притерпевают определенные химические превращения. Кроме прямого сенситивного и косвенного фотохимического разложения, в воздухе протекают и другие не менее важные химические реакции: гидролиз, дегалогенирование, изомеризация, окисление, восстановление и др. Однако, прежде чем ДВ и их метаболиты разрушаются до нетоксичных соединений, их концентрация в воздухе может достигать значений, существенных как для биологических объектов, так и человека. Как показали исследования ряда авторов [1--3], эмиссия ДВ пестицидов с поверхности почвы является довольно значительной и может составлять 40% к внесенному.

На уровень эмиссии оказывает большое влияние применение пестицидов, а также ряд абиотических факторов. Однако определяющая роль принадлежит физико-химическим свойствам ДВ.

На сегодняшний день при регистрации пестицидов исходит из того, что данных, описывающих некоторые физико-химические свойства ДВ, а именно: давление насыщенного пара, растворимость в воде, коэффициент перераспределения октанол-вода, — вполне достаточно для окончательных выводов относительно предполагаемого значения эмиссии пестицидов в первые 24 ч после внесения.

Исследования, ведущиеся под руководством проф. Карла Хурле в Университете Хойенхайм (Германия), показали, что данных, описывающих физико-хими-

ческие свойства ДВ пестицидов, предоставляемых фирмой-изготовителем и полученных в лабораторных условиях, недостаточно для прогноза значений эмиссии в полевых условиях, а следовательно, для косвенной оценки опасности появления в воздухе высоких концентраций биологически активных имитентов.

В рамках научно-исследовательской программы, цель которой состоит в качественном и количественном исследовании факторов, определяющих эмиссию ДВ пестицидов, мы провели ряд модельных и лабораторных опытов с группой гербицидов, фунгицидов и инсектицидов, принадлежащих к различным химическим группам и обладающих различными физико-химическими свойствами.

### Методика

Основой для качественной и количественной оценки уровня эмиссии ДВ пестицидов служили данные о динамике изменения их концентрации в воздухе ветрового канала, сконструированного для оценки уровня эмиссии аммиака.

Ветровой канал состоит из камеры (воздухозаборника), линии стабилизации воздушного потока, конфузора (ускорения воздушного потока, воздухомесительной камеры, воздушного насоса (позволяющего с точностью до 0,1 м/с моделировать заданную силу ветра), а также целого ряда измерительных датчиков (фиксирующих в динамике через каждые 3 мин температуру воздуха, его влажность, силу ветра, температуру почвы и др. (табл. 1).

Воздушно-температурный режим во время проведения исследований  
(опыт 1 / опыт 2)

Сроки отбора проб воздуха, ч	Воздушная масса, кг/с	Объем воздушной массы, м <sup>3</sup> /с	Температура поступающего воздуха, °С	Влажность воздуха в камере, %	Температура воздуха в камере воздухоосмесителя, °С
1	0,195/0,184	0,166/0,156	8,9/13,0	50/29,7	9,0/12,9
6	0,189/0,182	0,2/0,154	9,7/16,6	46,9/26,5	9,9/16,2
24	0,189/0,183	0,2/0,155	8,7/6,1	47,9/39,2	8,9/6,0
48	0,188/0,183	0,2/0,155	8,8/7,1	46,4/35,3	8,9/7,1
72	0,189/0,184	0,2/0,156	8,2/7,3	48,5/39,7	8,2/7,3

Ветровой канал располагался в климатизированной теплице, оборудованной рядом датчиков, автоматически обеспечивающих заданный воздушно-температурный режим. Материал, из которого изготовлен ветровой канал, позволяет свести к минимуму влияние фотолиза, а также максимально снизить сорбцию препаратов.

В качестве сорбентов воздуха использовали: специализированный воздушный фильтр из стекловолокна (сорбирующий преимущественно механические частицы и определенную часть аэрозольной фракции) и полиуретановую губку (улавливающую остаток аэрозольной и летучую фракции).

Данная модель ветрового канала обеспечивает реализацию опробованного довольно чувствительного метода анализа различных имитентов, точность которого была подтверждена использованием маркированных соединений, а также сравнительными исследованиями в полевых условиях. Различия между повторностями опыта, проводившимися в ана-

логичных условиях, не превышали 5%, что свидетельствует о достаточно высокой воспроизводимости результатов и позволяет выполнять подобные исследования без повторностей. Наши исследования полностью подтвердили это заключение.

Выбранная нами в опыте скорость ветра 0,6 м/с минимальна и фактически не усиливает эмиссию за счет разреженности воздушной среды.

Для максимального увеличения сорбции и получения более точных результатов в качестве объекта исследований в опытах использовали богатую органическим веществом почву, предназначенную для закрытого грунта (содержание гумуса — 7,3%, С — 4,25%, влажность — 20%).

В опытах изучали интенсивность эмиссии ДВ пестицидов, нанесенных штанговым опрыскивателем на почву без растительности с целью выявления влияния самой почвы на эмиссию (опыт 1) и на ту же почву со щирецей (*Amaranthus retroflexus*) в фазе начало цветения (опыт 2) при покрытии почвы растениями 30%.

Приготовление и внесение рабочих растворов пестицидов осуществляли вне ветрового канала. Все пестициды вносили в виде баковой смеси. Предварительно с целью определения изменений концентрации ДВ в растворе и образования новых соединений в течение первых 2 ч трижды проводился его газохроматографический анализ, который показал, что потеря ДВ и образования новых соединений не происходило.

В сравнительных опытах использовали 2 гербицида (производные триазинов и динитроанилина), 2 фунгицида (производные морфолина и дихлорфенола) и 2 инсектицида (производные трифосфорной кислоты и карбаматов), разрешенные к применению в России и ФРГ (табл. 2), имеющие различные препаративные формы и принадлежащие к различным химическим группам.

Таблица 2

**Нормы расхода использованных в опыте пестицидов**  
(числитель — рекомендованные в расчете на 10000 м<sup>2</sup>, знаменатель — на принятую в опыте площадь 0,6 м<sup>2</sup>)

Препарат	Действующее вещество (ДВ)	Количество препарата, мл	Количество ДВ, мг
<b>Гербицид:</b>			
гардоприм к.э.	Тербутилазин	$\frac{1500}{0,09}$	$\frac{735000}{44,1}$
стомп к.э.	Пендиметалин	$\frac{4000}{0,15}$	$\frac{1600000}{60}$
<b>Фунгицид:</b>			
корбел к.э.	Фенпропиморф	$\frac{100}{0,06}$	$\frac{750000}{45}$
ронилан с.п.	Винклозолин	$\frac{1000}{0,06}$	$\frac{500000}{30}$
<b>Инсектицид:</b>			
метафос к.э.	Паратион-этил	$\frac{210}{0,0126}$	$\frac{105000}{6,3}$
пиримор с.п.	Пиримкарб	$\frac{300}{0,018}$	$\frac{1500000}{9}$

Примечание. Расход воды на данные нормы составлял: согласно рекомендациям — 400 л, в опыте — 0,024 л.

Для качественного и количественного определения эмиссии пестицидов нами была разработана методика их определения в воздушном фильтре и полиуретановой губке методом газожидкостной хроматографии (табл. 3).

Экстрагирование ДВ пестицидов осуществлялось методом соэкстрагирования. Экстракцию воздушных фильтров и полиуретановых губок проводили отдельно в течение 4 ч в кипящем гексане (х.ч.), объем которого составлял

Предел обнаружения и чувствительности (нг мкл<sup>-1</sup>) метода определения ДВ пестицидов (полнуретановая губка / специализированный воздушный фильтр из стекловолокна)

ДВ	Предел обнаружения	Чувствительность метода	Процент извлечения
Пендиметалин	0,07/0.07	0,11/0.12	99/103
Тербутилазин	0,04/0.11	0,06/0,19	96/98
Фенпропиморф	0,05/0,09	0,07/0,16	98/93
Винклозолин	0,06/0.07	0,09/0.12	89/91
Паратнон	0,08/0.08	0,14/0.14	98/90
Пиримикарб	0,08/0.11	0,14/0.18	105/103

соответственно 100 и 350 мл. Далее экстракты упаривали досуха на ротационном испарителе (35°С, давление 250—300 мбар), предварительно перед упариванием в пробы вводили 25 мкл н-бутанола. Очистку экстракта проводили методом твердофазной экстракции с использованием ENV + картриж фирмы «Супелько». К упаренному досуха экстракту добавляли 70 мл деионизированной воды, 1—2 мл ацетона (х.ч.) и 1—2 г NaCl (х.ч.) Перед вводом экстракта картрижи кондиционировали последовательно 2 объемами пипеток Пастера соответственно гексаном (осч), ацетоном (осч) и деионизированной водой. Переэкстракцию с картриж в мерные пробирки на 10 мл осуществляли теми же объемами экстрагента последовательно гексаном (осч) и ацетоном (осч). К экстракту вновь добавляли 25 мкл н-бутанола, мерные пробирки помещали в водяную баню (35°С) и отгоняли слабым потоком азота, после чего доводили объем до 2 мл гексаном (осч) и переносили элюент в вайлсы; в случае необ-

ходимости пробы дополнительно профильтровывали с использованием комбинации микрошприца на 5 мл и микропористого фильтра из стекловолокна.

Хроматографирование проводили на газожидкостном хроматографе Хьюлет-Паккард 5890, оборудованном автоземплером, с использованием NP-детектора той же фирмы и капиллярной колонки. Весь процесс хроматографирования от ввода проб до анализа результатов, включая температурные режимы и построение калибровочной линии, осуществлялся и контролировался с использованием персонального компьютера с программным обеспечением Хьюлет-Паккард-Chemistry (рис. 1).

Воздушные фильтры (рис. 2) и полнуретановые губки (рис. 3) анализировали отдельно, а результаты суммировали. Определенные чувствительности методики проводили по Nhier и Frehse [4].

Величину эмиссии пестицидов определяли по концентрации ДВ в полнуретановой губке и воздушном фильтре. Отбор проб произ-

водили через 1, 6, 24, 48 и 72 ч после внесения препаратов.

### Результаты

В модельном опыте установлены достоверные различия в значениях эмиссии пестицидов, обусловленные физико-химическими свойствами их ДВ. Указанные различия затрагивали не только суммарное количество имитента, но и суточную, а также почасовую динамику эмиссии. Максимальная эмиссия была отмечена для паратион-этила и фенпропиморфа, минимальная — для тербутилазина.

Наибольшая интенсивность

эмиссии всех ДВ пестицидов приходилась на 1-й час после обработки почвы препаратами (опыт 1).

Динамика эмиссии фенпропиморфа наиболее схожа с динамикой эмиссии паратион-этила, что обусловлено их схожими физико-химическими свойствами (табл. 4).

Различия в абсолютных значениях эмиссии (суммарной концентрации ДВ в воздушном фильтре и полнуретановой губке) обусловлены нормами расхода препаратов на единицу площади (табл. 1). Так, в 1-й срок отбора проб воздуха в опыте 1 для паратион-эти-

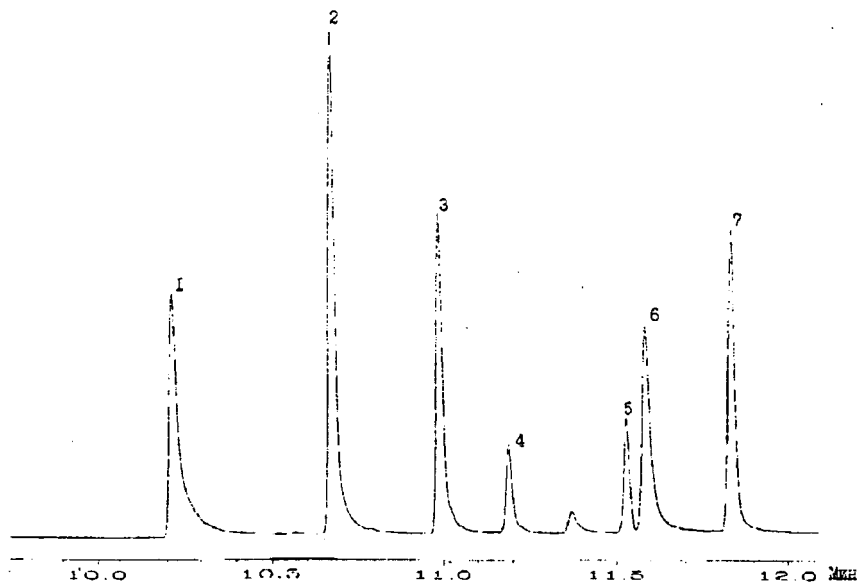


Рис. 1. Хроматограмма стандартов использованных в опытах ДВ пестицидов:

1 — дезэтилтербутилазин, 2 — тербутилазин, 3 — пиримикарб, 4 — винклозолин, 5 — фенпропиморф, 6 — паратион, 7 — пендиметалин.

Таблица 4

Некоторые физико-химические свойства действующих веществ пестицидов, использованных в опыте [5]

ДВ	Давление насыщенного пара при 20°С. Ра	Растворимость в воде, г/100 г
Пиримикарб	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-1}$
Фенпропиморф	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$
Паратион-этил	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Тербутилазин	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$
Винклозолин	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
Пендиметалин	$12,5 \cdot 10^{-4}$ *	$3 \cdot 10^{-5}$ **

\* При 25°С. \*\* При 26°С.

ла интенсивность эмиссии составила 3,6 нг/м<sup>2</sup>·с, для фенпропиморфа — уже 52,6 нг/м<sup>2</sup>·с. В опыте 2 (покрытые почвы ширицей 30%) значения этого показателя были соответственно в 5 и почти в 6 раз выше, чем в опыте 1. Столь существенное увеличение эмиссии

может быть вызвано лишь различной сорбционной способностью почвы (в опыте 1) и листовой поверхностью ширицы (в опыте 2).

Во 2-й срок отбора проб (через 5 ч) в опыте 1 наблюдался резкий спад эмиссии всех использован-

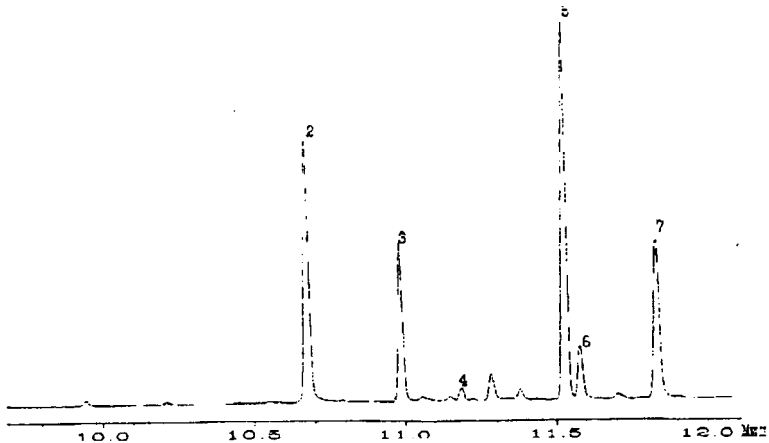


Рис. 2. Хроматограмма остаточных количеств ДВ пестицидов в воздушном фильтре.

1 — дезэтилтербутилазин, 2 — тербутилазин, 3 — пиримикарб, 4 — винклозолин, 5 — фенпропиморф, 6 — паратион, 7 — пендиметалин.

ных в опытах ДВ пестицидов, в частности, у фенпропиморфа — в 5 раз, у паратион-этила — в 3—4 раза. Фактически в 1-й час после обработки почвы данными пестицидами в воздух попадает такое же количество ДВ препаратов, что и в последующие 5 ч. Интенсивность эмиссии составила соответственно для фенпропиморфа  $10,1 \text{ нг/м}^2\cdot\text{с}$ , для паратион-этила —  $0,7 \text{ нг/м}^2\cdot\text{с}$ . В опыте 2 динамика эмиссии фенпропиморфа и паратиона оказалась различной. Интенсивность эмиссии фенпропиморфа, как и в предыдущем опыте, также снижалась в 5 раз, вместе с тем данная величина в 10 раз превосходила флюкс, имеющий место в опыте 1 (соответственно  $10,1$  и  $98,6 \text{ нг/м}^2\cdot\text{с}$ ). Ина-

че вел себя паратион-этил, интенсивность эмиссии которого в 1-й час и в последующие 5 ч фактически не менялась. Из сравнения результатов эмиссии паратиона в опытах 1 и 2 следует, что наличие вегетирующих растений ширицы увеличивает ее интенсивность во 2-й срок отбора проб воздуха в 20 раз. Столь значительный рост эмиссии паратиона не может быть вызван некоторым повышением температуры воздуха в опыте. Видимо, он определяется различной сорбционной способностью почвы и листовой поверхности.

В последующие 18 ч (24 ч после внесения) абсолютная концентрация в воздухе фенпропиморфа и паратион-этила в опыте с почвой, лишенной растительности (опыт

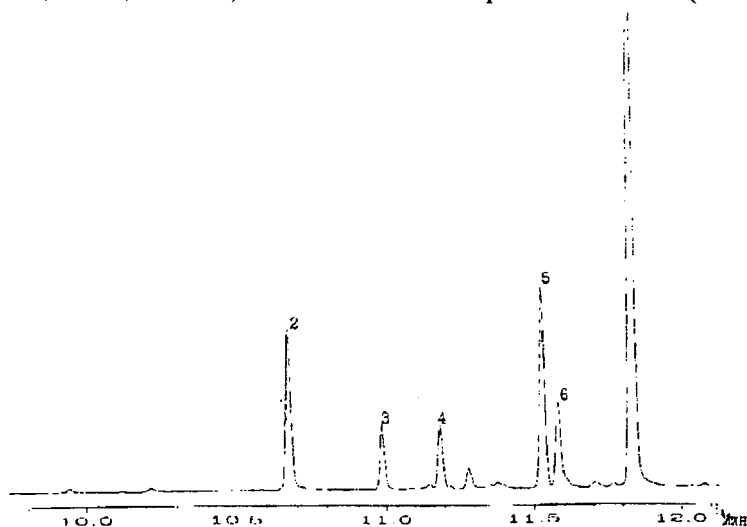


Рис. 3. Хроматограмма остаточных количеств ДВ пестицидов в полууретановой губке.

1 — дезэтилтербутилазин, 2 — тербутилазин, 3 — пиримакарб, 4 — винклозолин, 5 — фенпропиморф, 6 — паратион, 7 — пендиметалин.



1), существенно увеличилась, что свидетельствует об увеличении интенсивности эмиссии ДВ. Именно в этот период отбора проб воздуха их концентрация в воздухе достигла в опыте 1 максимума (соответственно 1040,0 и 156,7 мкг). Интенсивность эмиссии также увеличивалась. Флюкс фенпропиморфа возрос незначительно и составил 26,7 нг/м<sup>2</sup>·с. Рост интенсивности эмиссии паратион-этила оказался в 8 раз больше, а его флюкс был равен 4,0 нг/м<sup>2</sup>·с. Вероятно, это вызвано более активно протекающими процессами десорбции у паратиона, чем у фенпропиморфа.

В этот же срок отбора проб воздуха в опыте 2 интенсивность эмиссии ДВ данных пестицидов, напротив, снизилась в 5 раз. По всей видимости, основная часть сорбированного фенпропиморфа и паратион-этила к указанному времени уже десорбировалась с листовой поверхности и имитировала. Интересно, что интенсивность эмиссии в данный период в обоих опытах различалась незначительно.

Еще через 24 ч (48 ч после внесения) концентрация в воздухе и интенсивность эмиссии фенпропиморфа и паратион-этила в опыте 1 снизилась в 2—2,5 раза, о чем свидетельствуют значения флюкса (соответственно 10,3 и 1,7 нг/м<sup>2</sup>·с) (табл. 5). В опыте 2 интенсивность эмиссии фенпропиморфа также снизилась в 2,5 раза, а флюкс паратиона, напротив, несколько возрос.

В последующие 24 ч (72 ч после обработки) концентрация инсектицида в опыте 1 продолжала

убывать и достигла своего минимума — 1,1 нг/м<sup>2</sup>·с. Снижение интенсивности эмиссии было незначительным, примерно в 1,5 раза. Соответственно на ту же величину снизилась интенсивность эмиссии фенпропиморфа, в результате чего флюкс достиг минимума — 6,1 нг/м<sup>2</sup>·с. Интенсивность эмиссии данных ДВ пестицидов в опыте 2 также уменьшилась в 1,5—2 раза и достигла минимума. Однако значение флюкса этих препаратов было выше, чем в опыте 1. Следовательно, сорбционная способность листовой поверхности щиринцы в отношении паратион-этила и фенпропиморфа значительно слабее сорбции почвы.

Вместе с тем полученные нами значения эмиссии, несмотря на значительное снижение как абсолютной концентрации ДВ в воздухе, так и интенсивности их эмиссии, довольно значительны. Фактически даже через 3 сут после обработки почвы, богатой гумусом, при незначительной силе ветра (0,6 м/с) и относительно низкой температуре окружающей среды в воздух продолжало поступать значительное количество биологически активных ДВ данных пестицидов (несколько процентов к внесенному).

Что касается пиримикарба и тербутилазина, то исходя из их физико-химических свойств (табл. 4) можно предположить наличие у первого максимальной летучести, а у последнего — наиболее высокой сорбционной способности.

Максимальное значение эмиссии пиримикарба и тербутилазина отмечено в 1-й час после их

Эмиссия ДВ пестицидов в опыте 1 (скорость ветра 0,6 м/с)

Срок отбора проб, ч	Время работы воздушного насоса, ч	Концентрация ДВ, мкг			Эмиссия, мкг/ч	Флюкс, нг/м <sup>2</sup> ·с
		в фильтре	в губке	сумма		
<i>Наратион</i>						
1	1	5,9	1,7	7,6	7,7	3,6
6	5	5,7	1,7	7,4	1,5	0,7
24	18	57,7	99,0	156,7	8,7	4,0
48	24	9,1	79,7	88,8	3,7	1,7
72	24	4,8	50,6	55,4	2,3	1,1
Сумма	—	—	—	315,9	—	—
<i>Фенпропиморф</i>						
1	1	105,7	6,7	112,4	113,5	52,6
6	5	101,9	6,5	108,3	21,7	10,1
24	18	976,5	63,5	1040,0	57,8	26,7
48	24	500,2	34,6	534,8	22,3	10,3
72	24	282,2	33,6	315,8	13,2	6,1
Сумма	—	—	—	2111,3	—	—
<i>Пиримикарб</i>						
1	1	9,8	11,4	21,2	21,4	9,9
6	5	9,5	11,0	20,5	4,1	1,9
24	18	92,1	50,8	142,9	7,9	3,7
48	24	68,7	14,7	83,4	3,5	1,6
72	24	46,7	16,1	62,8	2,6	1,2
Сумма	—	—	—	330,8	—	—
<i>Тербутилазин</i>						
1	1	17,2	30,2	47,4	47,8	22,1
6	5	16,5	29,1	45,7	9,1	4,2
24	18	108,3	34,9	143,1	8,0	3,7
48	24	56,4	30,8	87,2	3,6	1,7
72	24	59,2	27,1	86,3	3,6	1,7
Сумма	—	—	—	409,7	—	—
<i>Винклозолин</i>						
1	1	13,9	15,1	29,0	29,3	13,6
6	5	13,4	14,5	27,9	5,6	2,6
24	18	44,5	224,3	268,8	14,9	6,9
48	24	27,3	192,3	219,6	9,2	4,2
72	24	21,3	143,9	165,2	6,9	3,2
Сумма	—	—	—	710,6	—	—
<i>Пендиметалин</i>						
1	1	41,5	21,8	63,3	63,9	29,6
6	5	40,0	21,0	61,0	12,2	5,7
24	18	149,8	445,4	595,2	33,1	15,3
48	24	57,2	377,6	434,8	18,2	8,4
72	24	44,8	244,1	288,9	12,1	5,6
Сумма	—	—	—	1443,2	—	—

внесения. В частности, флюкс пиримикарба составил в опыте 1  $9,9 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{с}$ , а тербутилазина —  $22,1 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{с}$ . В результате сравнения данных опыта 1 с аналогичными показателями опыта 2 можно заключить, что 30% покрытие почвы растениями щирницы увеличивает интенсивность эмиссии пиримикарба в 2 раза, но несколько снижает флюкс тербутилазина.

Во 2-й срок отбора проб воздуха (через 5 ч) интенсивность эмиссии пиримикарба и тербутилазина в опыте 1 снизилась в 5 раз и абсолютная концентрация в воздухе достигла минимума. Фактически в 1-й час после обработки в воздух попадает то же количество пиримикарба и тербутилазина, что и в последующие за ними 5 ч. В опыте 2 интенсивность эмиссии пиримикарба в данный срок отбора проб не менялась, а флюкс тербутилазина снижался более чем в 2 раза. Различия в динамике эмиссии ДВ в опытах вызваны, безусловно, различной сорбционной способностью почвы и листовой поверхностью щирницы.

Через 18 ч (24 ч после внесения) интенсивность эмиссии пиримикарба в опыте 1 увеличивалась в 2 раза, значение флюкса возросло до  $3,7 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{с}$  против  $1,9 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{с}$  во 2-й срок отбора проб. Увеличения эмиссии тербутилазина не происходило, даже, напротив, отмечался некоторый ее спад: значение флюкса составило  $3,7 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{с}$  против  $4,2 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{с}$  во 2-й срок. Интересно отметить, что в этот период концентрация этих ДВ в воздухе выравнивалась, хотя нормы расхода препаратов по действующему веществу различа-

лись в 4 раза. Следовательно, в данных условиях сорбционная способность почвы в отношении тербутилазина в 4 раза больше, чем в отношении пиримикарба. В опыте 2 интенсивность эмиссии пиримикарба в рассматриваемый срок отбора проб снизилась в 5 раз, т.е. к этому времени основная масса сорбированного ДВ инсектицида уже имитировала. Интенсивность эмиссии тербутилазина также довольно существенно сократилась (в 4 раза). Начиная с данного срока отбора проб концентрация ДВ в воздухе постоянно снижалась и выравнивалась по опытам.

Еще через 24 ч (48 ч после обработки) абсолютная концентрация пиримикарба и тербутилазина в воздухе снизилась примерно в 1,5 раза, а интенсивность эмиссии составила соответственно  $1,6$  и  $1,7 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{с}$ . В опыте 2 интенсивность эмиссии пиримикарба также сократилась на ту же величину, а флюкс тербутилазина фактически не менялся (табл. 6).

В 5-й срок отбора проб (72 ч после обработки) в опыте 1 интенсивность эмиссии пиримикарба продолжала снижаться и достигла минимума —  $1,2 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{с}$ . Динамика эмиссии тербутилазина практически оставалась неизменной —  $1,7 \text{ нг/м}^2 \cdot \text{с}$ . В опыте 2 в этот период флюкс пиримикарба снизился примерно в 2 раза и достиг минимального значения, близкого к его значению в опыте 1. Интенсивность эмиссии тербутилазина оставалась неизменной и равной значению флюкса в опыте 1.

Характерным для динамики

Таблица 6

Эмиссия ДВ пестицидов в опыте 2 (скорость ветра 0,6 м/с; покрытие почвы вегетирующими растениями щирницы 30%)

Срок отбора проб, ч	Время работы воздушного насоса, ч	Концентрация ДВ, мкг			Эмиссия, мкг/ч	Флюкс, нг/м <sup>2</sup> ·с
		в фильтре	в губке	сумма		
<i>Паратион</i>						
1	1	30,5	9,0	39,4	36,2	16,7
6	5	135,8	40,7	176,5	35,4	16,4
24	18	82,5	30,3	112,7	6,3	2,9
48	24	56,2	121,6	177,8	7,4	3,4
72	24	33,4	99,5	132,9	5,5	2,6
Сумма	—	—	—	639,4	—	—
<i>Фенпропиморф</i>						
1	1	727,0	13,2	740,2	679,1	314,4
6	5	1024,7	35,8	1060,5	213,0	98,6
24	18	654,0	49,3	703,3	39,4	18,2
48	24	385,7	63,6	449,3	18,7	8,7
72	24	179,0	35,9	214,9	8,9	4,1
Сумма	—	—	—	3168,2	—	—
<i>Пиридикарб</i>						
1	1	33,6	15,5	49,1	45,0	20,8
6	5	202,9	16,8	219,7	44,1	20,4
24	18	139,3	19,3	158,6	8,9	4,1
48	24	104,4	19,2	123,6	5,2	2,4
72	24	48,7	17,0	65,6	2,7	1,3
Сумма	—	—	—	616,6	—	—
<i>Тербутилазин</i>						
1	1	24,5	17,8	42,3	38,8	18,0
6	5	77,2	18,5	95,7	19,2	8,9
24	18	57,8	19,8	77,6	4,3	2,0
48	24	93,9	19,9	113,9	4,7	2,2
72	24	74,3	18,1	92,4	3,8	1,8
Сумма	—	—	—	421,8	—	—
<i>Винклозолин</i>						
1	1	51,6	8,9	60,5	55,5	25,7
6	5	195,3	136,3	331,6	66,6	30,8
24	18	56,9	220,1	277,0	15,5	7,2
48	24	36,1	394,0	430,1	17,9	8,3
72	24	26,4	280,0	306,4	12,8	5,9
Сумма	—	—	—	1405,6	—	—
<i>Пендиметалин</i>						
1	1	205,4	19,8	225,2	206,6	95,6
6	5	851,5	256,3	1107,8	222,4	103,0
24	18	378,7	819,7	1198,5	67,1	31,1
48	24	173,8	1083,0	1256,8	52,4	24,3
72	24	113,5	682,0	795,5	33,1	15,3
Сумма	—	—	—	4583	—	—

эмиссии ДВ данных пестицидов являются значительные различия в их концентрации в воздухе, а также в динамике эмиссии. Сорбционные свойства тербутилазина обуславливают минимальные значения его эмиссии в обоих опытах. Интересно, что обработка вегетирующих растений не оказывала заметного влияния на значение эмиссии тербутилазина, но вызывала некоторое увеличение ее динамики в первые 6 ч после обработки. Динамика эмиссии пиримикарба характеризуется скачкообразным изменением интенсивности в опыте 1. В результате сравнения флюкса через 1 и 72 ч после обработки в опыте 1 можно заключить, что интенсивность эмиссии снизилась за этот период примерно в 10 раз, в то же время в опыте 2 при 30% покрытии почвы растениями щирницы различия достигли 20 раз.

Динамика эмиссии винклозолина мало отличалась от характера эмиссии пендиметалина. Это интересный факт, поскольку физико-химические свойства данных ДВ довольно различны. Так, летучесть пендиметалина примерно в 10 раз больше, чем у винклозолина, а растворимость в воде последнего тоже примерно в 10 раз больше, чем у первого.

Максимальное значение эмиссии винклозолина и пендиметалина в опыте 1 отмечено в 1-й час после их внесения. Интенсивность эмиссии составила для винклозолина 13,6  $\text{нг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$ , для пендиметалина — 29,6  $\text{нг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$ , что свидетельствует о равной скорости сорбции и десорбции данных соединений почвой, поскольку нормы

их расхода по действующему веществу, как и их флюксы, различались в 2 раза. В опыте 2 интенсивность эмиссии винклозолина и пендиметалина была соответственно в 2 и 3 раза выше, чем в опыте 1. Следовательно, величина сорбции винклозолина листовой поверхностью щирницы была выше, чем пендиметалина.

В последующие 5 ч абсолютная концентрация и интенсивность эмиссии винклозолина и пендиметалина в опыте 1 резко снизились (в 5 раз). Значения флюкса в это время были равны соответственно 2,6 и 5,7  $\text{нг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$ . В отличие от опыта 1 в опыте 2 в данный срок отбора проб интенсивность эмиссии ДВ пестицидов возрастала и достигала своего максимума: для винклозолина — 30,8  $\text{нг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$ , для пендиметалина — 103,0  $\text{нг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$ .

В последующие 18 ч (24 ч после обработки) в опыте 1 наблюдалось резкое увеличение интенсивности эмиссии ДВ пестицидов более чем в 2 раза. Причем абсолютное значение концентрации ДВ в фильтре и губке достигало максимума: для винклозолина — 268,8  $\text{мкг}$ , для пендиметалина — 595,2  $\text{мкг}$ , что соответствует интенсивности эмиссии 6,9 и 15,3  $\text{нг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$ . В опыте 2, начиная с данного срока отбора проб, отмечалось снижение интенсивности эмиссии винклозолина (табл. 6). Причем значения флюкса в опытах 1 и 2 выравнивались — соответственно 6,9 и 7,2  $\text{нг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$ . Интенсивность эмиссии пендиметалина в этот срок также снизилась (почти в 3 раза), однако значение флюкса в 2 раза превысило аналогичный показатель в опыте 1.

В последующие 24 ч (48 ч после обработки) продолжался спад интенсивности эмиссии ДВ пестицидов. Флюкс винклозолина снизился в 1,5 раза и составил  $4,2 \text{ нг/м}^2\cdot\text{с}$ . Снижение интенсивности эмиссии пендиметалина было несколько более значительным (в 2 раза) —  $8,4 \text{ нг/м}^2\cdot\text{с}$ . В опыте 2 интенсивность эмиссии винклозолина была немного выше, чем в предыдущий срок отбора проб, а значение флюкса — в 2 раза выше, чем в опыте 1. Интенсивность эмиссии пендиметалина, напротив, снизилась, но в 3 раза превысила аналогичную величину в опыте 1.

В дальнейшем, еще через сутки (72 ч после обработки), спад эмиссии продолжался. Снизилась интенсивность эмиссии препаратов в опыте 1: для винклозолина флюкс составил  $3,2 \text{ нг/м}^2\cdot\text{с}$ , для пендиметалина —  $5,6 \text{ нг/м}^2\cdot\text{с}$ . Аналогичный спад интенсивности эмиссии был отмечен и в опыте 2, в котором значения флюкса также достигли своего минимума и были равны соответственно 5,9 и  $15,3 \text{ нг/м}^2\cdot\text{с}$ , т.е. оказались в 2 и 3 раза более высокими, чем в опыте 1. Это свидетельствует о том, что процесс десорбции ДВ в указанный период продолжал идти более активно в опыте с вегетирующей щириней.

### Выводы

1. В проведенных исследованиях опробована и отработана модель ветрового канала для определения интенсивности эмиссии действующего вещества различных пестицидов.

2. Разработанная методика оп-

ределения ДВ пестицидов, основанная на методе твердофазной экстракции, характеризуется высокой чувствительностью.

3. Динамика и интенсивность эмиссии исследованных в опытах различных по химическому строению и препаративным формам ДВ пестицидов различны и, как правило, меняются скачкообразно. Максимальное значение эмиссии отмечено у паратин-этила, фенпропиморфа и пендиметалина, а минимальное — у тербутилазина.

4. В опытах отмечена прямая зависимость между давлением насыщенного пара, а также сорбционной способностью ДВ пестицидов и значением эмиссии. Прямой зависимости между растворимостью в воде ДВ и значением эмиссии отмечено не было.

5. Интенсивность эмиссии использованных в опытах ДВ пестицидов существенно увеличивалась при обработке почвы по вегетирующим растениям вследствие меньшей сорбционной способности листовой поверхности растений.

6. Различия в концентрации ДВ пестицидов в воздушном фильтре и полуретановой губке вызваны различной сорбционной способностью данных элементов модели.

7. Максимальные значения эмиссии ДВ пестицидов в опыте 1 приходились на 1-й час после обработки почвы, а при внесении препаратов по вегетирующим растениям (опыт 2) — на первые 6 ч.

8. Эмиссия использованных в опытах ДВ пестицидов продолжа-

лась и через 3 сут после их внесения и составляла довольно значительную величину (несколько процентов к внесенному по действующему веществу).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Boehncke A., Sieburg J., Nolting H.* — Chemosphere, 1990, vol. 21, p. 1109–1124. — 2. *Fritz R.* — Pflanzenschutz Nachrichten, Bayer AG, 1993, N 46/3, S. 229–264. — 2. *Maas G., Pestemer W., Krasel G.*

Indirekte Abdrift. — Zeitschrift fuer Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz. Sonderheft 11, 1988, S. 249–258. — 4. *Thier H.P., Frehse H.* Rueckstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1986. — 5. Wirkstoffe in Pflanzenschutz und Schadlingsbekämpfungsmitteln. Physikalisch-chemische und toxikologische Daten. Industrieverband Agrar, Frankfurt, 1990, S. 193, 311, 316, 331, 377, 403.

*Статья поступила 17 февраля 1997 г.*

#### SUMMARY

The results of model experiments conducted together with the department of chemical means for plant protection (Moscow Agricultural Academy) and Institute of phytomedicine of Khojenkheim University (FRG) are presented. The aim of the experiments was to find in the air a number of active substances of pesticides (terbutylazine, pendimetaline, fenpropymorph, vinclozoline, paration-ethyl and pirimicarb) belonging to different chemical groups in order to investigate the value of their emission after soil treatment. The relationship between the pressure of saturated steam as well as sorptive ability of active substances of pesticides and dynamics of their emission has been found. There was no direct dependence between their solubility in water and their emission. During the first 72h after treating the soil with pesticides at the advisable rate, into the air imitated in terms of unit of the area used in the experiment (0.6 m<sup>2</sup>): paration-ethyl — 315.9 mkg, fenpropymorph — 2111.3, pirimicarb — 330.8, terbutylazine — 409.7, vinclozoline — 710.6 and pendimetaline — 1443.2 mkg. Application of the preparations on vegetative amaranth plants (*Amaranthus retroflexus*) increased emission of paration-ethyl, fenpropymorph and pendimetaline 4 times, and that of pirimicarb and vinclozoline — 3.5 times, but did not effect emission of terbutylazine.