

УДК 547.992.2:632.95

ФОТОЛИЗ ПОЛИХЛОРПИКОЛИНОВЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ ГУМАТА НАТРИЯ

О. Б. СМИРНОВА, А. В. ДОВГИЛЕВИЧ, М. Г. КОРОТКОВ,
И. И. ГРАНДБЕРГ

(Кафедра органической химии)

Изучали фоторазложение 3,6-дихлор- и 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновых кислот — действующих веществ гербицидов лонтрела и пиклорама — в присутствии гумата натрия при облучении их ксеноновой лампой сверхвысокого давления. Обнаружено, что гуматы замедляют процесс фотолитиза полихлорпиколиновых кислот из-за поглощения света.

Среди разнообразных процессов превращения пестицидов в окружающей среде важное значение имеют гидролиз, фотолитиз, окисление кислородом и озоном и другие [3]. В связи с этим значительный интерес представляет изучение особенностей разложения пестицидов под действием света в модельных условиях. При оценке фотоустойчивости пестицидов и моделировании их поведения под действием светового излучения в естественных условиях большое внимание уделяется таким факторам, как спектральный состав источника света, температура и наличие в смеси, подвергающейся действию света, компонентов непестицидного характера. Изменение этих факторов сказывается не только на скорости процесса фоторазложения, но и на его направлении [11, 12].

Одними из основных компонен-

тов, присутствующими во всех природных водоемах и влияющими на процесс разложения пестицидов под действием света, являются водорастворимые гуматы. Согласно литературным данным [8, 11, 12], они ускоряют процесс фоторазложения пестицидов. Такое действие гуматов обусловлено тем, что их молекулы, имеющие сплошной спектр поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях, легко поглощают свет, переходя в возбужденное состояние, в котором и происходит процесс передачи энергии невозбужденной молекуле пестицида [12]. Другое объяснение заключается в том, что под воздействием солнечного излучения молекулы гуматов подвергаются частичному фоторазложению; при этом образуются гидроксильные и другие радикалы, взаимодействие которых с молекулами гербицидов инициирует фотолитиз [7].

В настоящем сообщении приводятся данные о влиянии добавок гумата натрия на фотоллиз 3,6-дихлорпиколиновой кислоты (ДХПК, действующее вещество гербицида лонтрела) и 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновой кислоты (ТХПК, действующее вещество гербицида пиклорама) в водно-метанольных растворах. Превращение указанных гербицидов под действием света изучалось в условиях, имитирующих природные, при использовании источника, спектральный состав которого удовлетворительно совпадал с солнечным спектром средних широт Северного полушария Земли [4]. Нами использовались различные типы гуматов натрия (полученный из сажистых углей Итатского месторождения Кемеровской области и выпускаемый фирмой Aldrich, США) в различных концентрациях.

В отличие от описанного ранее эффекта ускорения фотоллиза пестицидов в присутствии гуматов в наших экспериментах процесс фоторазложения был замедлен. Как видно из данных таблицы, степень фотоллиза в большей степени зависит от типа гумата и в меньшей — от его концентрации. Гуматы Итатского месторождения гораздо сильнее замедляют процесс фотоллиза 3,6-ДХПК, чем гуматы фирмы Aldrich: при их одинаковых концентрациях значения периода полуразложения $\tau_{1/2}$ в первом случае почти в 2 раза выше. В то же время при увеличении концентрации гуматов в 10 раз величина $\tau_{1/2}$ увеличивается соответственно лишь в 1,3 и 1,1 раза.

Столь необычный эффект замедления процесса фоторазложения изученных нами гербицидов может быть вызван несколькими причинами. Известно, например, что хлорпиколиновые кислоты являются сильными хелатирующими агента-

ми [1]. Поэтому можно предположить, что замедление фотоллиза их растворов в присутствии гуматов связано с образованием комплексов хлорпиколиновых кислот с ионами тяжелых металлов, всегда присутствующих в образцах солей гуматов. Для проверки данного предположения мы исследовали влияние добавок гуматов на фоторазложение метилового эфира ДХПК, для которого хелатообразование невозможно. Однако в этом случае процесс фотоллиза также замедлялся в присутствии гумата натрия (таблица), причем влияние концентрации гумата было таким же, как и в случае фотоллиза ДХПК.

Другой причиной замедления фоторазложения гербицидов в присутствии гуматов может быть абсорбция света растворами. Для проверки этого предположения был проведен опыт. Между кюветой с раствором 3,6-ДХПК и источником света помещали тонкую кювету (толщина = $1/2$ толщины кюветы с ДХПК) с раствором гумата натрия (Aldrich), концентрация 0,1 мг/мл («гуматный фильтр»). Параллельно проводили фотоллиз раствора ДХПК с аналогичным «фильтром» из дистиллированной воды. При использовании «гуматного фильтра» также наблюдался эффект замедления фоторазложения, соответствующие значения периодов полуразложения ($\tau_{1/2}$) составили 73 и 47 ч, т. е. различия между ними практически такие же, как и в опытах, в которых действию света подвергался раствор ДХПК, содержащий гумат натрия. Более высокие значения $\tau_{1/2}$ по сравнению с приведенными в таблице, по-видимому, обусловлены снижением температуры фотореакций с 26 до 18 °С при наличии фильтров [10].

И, наконец, еще одной причиной замедления процессов фотоллиза мо-

Период полураспада гербицидов при их фотолитическом разложении

Соединение и начальная его концентрация	Происхождение гумата	Начальная концентрация гумата, мг/мл	Период полураспада ($\tau_{1/2}$), ч
ДХПК (0,3 мг/мл)	—	—	10,5
»	Итатское месторождение	0,01	24,6
»	То же	0,10	31,0
»	Aldrich	0,01	12,8
»	»	0,10	14,5
МЭ* ДХПК	—	—	9,2
»	Aldrich	0,10	25,0
ТХПК	—	—	0,9
»	Aldrich	0,10	2,1
ПТМ	—	—	2,1
»	Aldrich	0,01	2,1
»	»	0,10	2,5
»	»	0,50	2,8

* Метилловый эфир.

жет быть различие по элементному и функциональному составу между использованными нами образцами гуматов и теми, для которых было обнаружено ускоряющее действие на процесс фоторазложения пестицидов, что зависит от типа почвы и способа извлечения последних [9]. Это логичное предположение косвенно следует также и из анализа различающихся между собой данных по фотолитическому разложению ДХПК и ТХПК, полученных нами при использовании гумата натрия Итатского месторождения и выпускаемого фирмой Aldrich. Оба образца оказывают различное по степени замедляющее действие на процесс фотолитического разложения. В то же время было бы принципиально важно проверить влияние добавок этих гуматов на фоторазложение соединений, для которых известно ускоряющее действие гуматов из других источников. Так, например,

пропилентиомочевина (ПТМ), которая является одним из метаболитов в цепи превращений фунгицида пропинаба, устойчива к световому воздействию, а в присутствии гумата натрия (фирма С. Roth Gmb Н. М. К.) быстро разлагается при облучении, причем скорость фоторазложения прямо пропорциональна концентрации гумата [8]. Для сравнения на примере ПТМ нами было изучено влияние добавок различных концентраций гумата натрия другого типа (фирма Aldrich) на процесс ее фотолитического разложения. Результаты оказались аналогичными полученным ранее в опытах по фотолитическому разложению веществ указанных выше гербицидов. Во всех экспериментах гумат натрия оказывал замедляющее действие на процесс фоторазложения. Причем этот эффект был заметнее при более высокой концентрации гумата натрия. Аналогичное замедляющее действие на скорость фотолитического разложения обнаружено при использовании в качестве «фильтра» раствора гумата натрия с концентрацией 0,1 мг/мл. Кювету с этим раствором помещали, как и в описанных выше экспериментах, непосредственно перед кюветой с раствором ПТМ ($\tau_{1/2}=2,8$ ч). Наряду с замедляющим действием добавок гумата натрия на процесс фотолитического разложения ПТМ следует отметить заметную неустойчивость ее к световому воздействию ($\tau_{1/2}=2,1$ ч).

Таким образом, мы вправе предполагать, что замедление фотолитического разложения гербицидов связано, во-первых, с процессами абсорбции света растворами, содержащими гуматы, и, во-вторых, с различием образцов использованных солей гуминовых кислот. Следовательно, можно считать, что не все образцы гуматов ускоряют процессы фоторазложения гербицидов, этот эффект зависит главным образом от их состава.

Экспериментальная часть

Для облучения использовали образцы ДХПК, ТХПК и ПТМ с чистотой не менее 98%. Метилловый эфир ДХПК получен метилированием кислоты диазометаном по известной методике [5].

Растворы ДХПК, ТХПК (концентрация 0,3 мг/мл) и ПТМ (0,005 мг/мл) готовили соответственно в 90% метаноле и воде. Концентрация гумата натрия составляла 0,01; 0,1 и 0,5 мг/мл (таблица).

Растворы в кварцевых кюветах, закрытых пробками с капиллярами (в каждом случае проводили 2 параллельных опыта), помещали на расстоянии 300 мм от источника света. Контрольный образец выдерживали в темноте в течение всего периода облучения. Температуру ($26 \pm 1^\circ\text{C}$) поддерживали с помощью вентилятора.

В качестве светового источника использовали лампу ДКСШ-180, расположенную в фокусе вогнутого сферического зеркала диаметром 200 мм. Суммарную радиацию измеряли по известной методике [6]. Продолжительность периода облучения рассчитывали, исходя из мощности лампы и величины энергии, эквивалентной 10-суточной солнечной радиации [2] для ДХПК и ее метилового эфира (36 ч) и 1,6-суточной для ТХПК и ПТМ (5 ч). Дозы облучения равнялись $19,5 \cdot 10^4$ и $3,2 \cdot 10^4$ кДж/м².

Отбор проб для определения степени разложения гербицидов проводили каждые 2 ч для хлорпиридиновых кислот и каждые 20 мин для ПТМ. Образцы анализировали методом ВЭЖХ на хроматографе Bruker; колонка Spherisorb C₁₈ (5 мкм, 250×4,6 мм) при детекти-

ровании на длине волны 254 нм. Скорость подачи растворителя 1,5 мл/мин. В качестве подвижной фазы использовали 0,05 М аммиачно-фосфатный буфер (рН 2,5), содержащий 25% метанола для ДХПК, время удерживания (RT) 4,9 мин; 70% метанол для метилового эфира ДХПК (RT 13,7 мин) и ПТМ (RT 5,4 мин); 0,05 М аммиачно-фосфатный буфер (рН 2,5), содержащий 40% метанола для ТХПК (RT 6,4 мин).

ЛИТЕРАТУРА

1. Карцев В. Г. Концепция молекулярных механизмов действия гетерофункциональных пестицидов как лигандноактивных агентов.— Черноголовка, 1988.— 2. Климат Москвы / Под ред. А. А. Дмитриева.— Л.: Гидрометеоиздат, 1969.— 3. Мельников Н. Н. Основные современные требования к пестицидам и направления их производства.— ЖВХО, 1984, № 1, с. 3—21.— 4. Мельникова Н. П., Довгилевич А. В., Грандберг И. И. Методика определения фотостойкости пестицидов.— Изв. ТСХА, 1988, вып. 6, с. 184—189.— 5. Органикум. Практикум по органической химии.— М.: Мир, 1979, т. 2.— 6. Янишевский Ю. Д. Актинометрические приборы и методы наблюдений.— Л.: Гидрометеоиздат, 1957.— 7. Draper W. M., Crosby D. G.— Arch. Environ. Contam. a. Toxicol., 1983, vol. 12, N 1, p. 121—126.— 8. Jensen-Korte U., Anderson C., Spiteller M.— Sci. Total. Environ., 1987, vol. 62, p. 335—340.— 9. Khan S. U.— J. Environ. Sci. a. Health, 1980, B 15 (6), p. 1071—1090.— 10. Schaefer C. H., Dupras E. F.— J. Econ. Entomol., 1973, vol. 66, p. 923.— 11. Zafriou O. C., Jousot-Dubien J., Zepp R. C., Zika R. G.— Environ. Sci. Technol., 1984, vol. 18, N 12, p. 358A—371A.— 12. Zepp R. G., Schlotzhauer P. F., Sink R. M.— Environ. Sci. Technol., 1985, vol. 19, N 1, p. 74—81.

Статья поступила 11 февраля 1991 г.