

УДК 632.95.028

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОТОУСТОЙЧИВОСТИ ПЕСТИЦИДОВ**Н. П. МЕЛЬНИКОВА, А. В. ДОВГИЛЕВИЧ, И. И. ГРАНДБЕРГ****(Кафедра органической химии)**

Разработан общий подход к определению фотоустойчивости пестицидов при использовании в качестве источника излучения ксеноновой лампы. Изучена фотодеградация базагрانا.

К пестицидам, которые в настоящее время находят все большее применение, особенно при интенсивных технологиях, предъявляется ряд достаточно жестких требований. Это прежде всего высокая активность действующего вещества и по возможности малая токсичность для человека и животных [3]. Кроме того, используемые вещества не должны накапливаться в окружающей среде и сельскохозяйственных продуктах. В то же время весьма неустойчивые к действию внешних природных факторов соединения не могут быть применены в качестве пестицидов, поэтому изучение свойств самих пестицидов и особенностей их поведения в природных условиях является важнейшей задачей.

Основные превращения пестицидов в атмосфере представляют собой диффузию в верхние слои, осаждение на почву и в водоемы, гидролиз, окисление кислородом и озоном и фотохимическое разложение. Степень проявления этих превращений у веществ, относящихся к разным классам химических соединений, различна [3].

Особый интерес представляет разложение пестицидов под действием солнечного света. Фотолиз пестицидов играет главную роль при их разложении в атмосфере, гидролиз и окисление в данном случае имеют существенно меньшее значение. В то же время соотношение факторов, влияющих на деградацию пестицидов, определяется не только их нахождением в том или ином агрегатном состоянии, но и химической природой. Так, природные пиретрины, несмотря на высокую инсектицидную активность, не нашли широкого практического применения вследствие малой фотохимической устойчивости. Для фосфорорганических соединений, наоборот, важнее гидролиз и окисление, нежели фотохимические превращения [13].

Таким образом, необходимо располагать данными, которые дают возможность судить о степени влияния светового излучения на стабильность пестицидов.

Практически все имеющиеся сведения о фотохимических превращениях пестицидов касаются состава образующихся при этом продуктов. Такая информация, несомненно, интересная и полезная с точки зрения химика, мало что дает специалисту сельского хозяйства в плане рационального практического применения тех или иных соединений. Поэтому большую роль играют специальные многофакторные эксперименты, позволяющие выявить роль основных экофакторов, влияющих на превращение пестицидов в естественных условиях. В последнее время для изучения действия экофакторов на пестициды используют различные модели [7], однако это часто сопряжено со значительными затратами труда и времени. Например, одна из моделей, предложенная для исследования фотоустойчивости пестицидов, включает облучение образцов светом ртутной, а затем ксеноновой ламп, а также микрополевой этап. Результаты оценки действия света ксеноновой лампы и естественной солнечной радиации в микрополевых опытах, как правило, симбатны и фактически дублируют друг друга [1].

В настоящей работе предлагается более простой подход к оценке фотохимической устойчивости пестицидов, который дает возможность оценивать степень влияния солнечного света на процесс разложения пестицидов в условиях, моделирующих природные, и выявлять специфи-

ческие факторы, определяющие основные направления их деградации.

Известно, что результат действия света на вещество определяется как типом используемого светового источника, так и агрегатным состоянием, в котором находится изучаемое вещество [8]. Например, действие жесткого ультрафиолетового излучения приводит к тем или иным изменениям практически всех органических соединений. Поэтому в качестве модельных условий для оценки степени фотодegradации пестицидов предлагаются облучение растворов действующего вещества и препаративной формы, а также проведение фотоллиза в адсорбированном состоянии на твердой поверхности. Образец растворяется в воде или

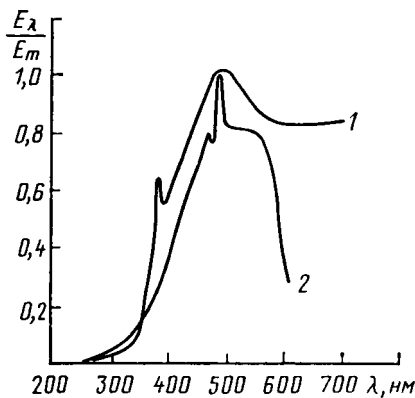


Рис. 1. Спектр солнечного света (1) и спектр ксеноновой лампы ДКСШ-180 (2).

подходящем органическом растворителе. Проводилось изучение фотодegradации пестицида в адсорбированном состоянии на твердой поверхности, мелкокристаллической поверхности двуокиси кремния и почве. Модели выбирали таким образом, чтобы полученные с их помощью результаты можно было бы соотнести с результатами, полученными в природных условиях. Для подтверждения правильности выбора моделей и различных параметров опытов мы параллельно исследовали фотодegradацию в естественных условиях.

Количество исследуемого пестицида в нашем эксперименте определяется нормами его расхода. Так, количество вещества, наносимого на твердую поверхность, приблизительно соответствует количеству, рекомендованному к применению на единицу площади. Концентрация вещества в растворе определяется исходя из количества, которое применяется в расчете на единицу площади и относится к необходимому объему раствора пестицида, наиболее широко применяемому при малообъемном опрыскивании растений [4].

На примере изучения фотодegradации гербицида байлетона было показано, что состав продуктов и время разложения в значительной степени зависят от типа используемого светового источника [12].

Установки, наиболее полно имитирующие солнечный свет, а также климатические условия, чрезвычайно сложны и дороги [11], и их применение нецелесообразно для решения нашей задачи. С другой стороны, создание искусственного источника излучения со спектром, идентичным спектру солнечного света, вряд ли представляется возможным, так как последний зависит от географической широты и высоты местности, погодных условий, поглощения излучения молекулами озона, углекислого газа, воды, прочих компонентов атмосферы и других факторов [9]. Поэтому можно создать лишь приблизительную модель естественного светового излучения.

Из всех ламп, которые являются наиболее дешевыми и доступными источниками искусственного света, по составу спектра наиболее близки к солнечному ксеноновые лампы. Нами была использована ксеноновая лампа сверхвысокого давления ДКСШ-180 мощностью 180 Вт. Спектральный состав этой лампы (рис. 1) практически совпадает со спектром солнечного света. Как и для всех ламп этого типа, на долю ультрафиолетового излучения с длиной волны менее 290 нм приходится около 2 % спектральной энергии, что также соответствует энергетическому распределению в солнечном спектре.

По продолжительности период изучения действия света на пестицид был эквивалентен 10-суточному периоду действия солнечного света в средней полосе СССР. Величина суммарной 10-суточной солнечной радиации для естественных условий известна и принята нами равной

1.95×10^5 кДж/м² для июня — июля в условиях средней полосы ¹ [2]. Соответствующее время эксперимента для использованного нами источника света составило 24,5 ч (см. экспериментальную часть).

В качестве первого модельного соединения нами был выбран гербицид базагран, действующим веществом которого является 3-изопропилбензо-2, 1, 3-тиадиазинон-4-диоксид-2,2. Базагран предложен для борьбы со многими сорными растениями после появления их всходов в посевах зерновых злаков, риса, сои, кукурузы и других культур при нормах расхода 1—2 кг на 1 га. Известен период полуразложения базагрana в условиях УФ-облучения при 50 °С — 13,3 ч [4], исследованы также некоторые продукты, образующиеся при его фотолизе [14].

Контроль за изменением содержания базагрana в изучаемых объектах осуществлялся методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. В отличие от известного метода газохроматографического определения [5] использованный нами метод не требует предварительной модификации образцов и позволяет достаточно быстро получить точные количественные данные, что невозможно, например, при использовании тонкослойной хроматографии [6]. Количественные определения проведены в интервале, для которого характерно проявление линейной зависимости высоты пика от концентрации раствора.

Как показали результаты изучения действия света на различные образцы базагрana, наибольшая фотодеградация наблюдается для раствора действующего вещества в метаноле (разложение 54 %). При переходе к раствору препаративной формы в воде стабильность повышается (разложение 17 %), что может быть связано с наличием молекулы 3-изопропилбензо-2,1,3-тиадиазинон-4-диоксида-2,2 в виде аниона (препаративная форма является водным раствором натриевой соли), а также с влиянием специальных добавок (эмульгаторов, поверхностно-активных соединений и др.), которые могут повышать стабильность вещества в рассматриваемых условиях.

Данные, полученные для действующего вещества, нанесенного на стеклянную пластинку, мелкокристаллическую поверхность двуокиси кремния и почву, практически совпадают (разложение соответственно 27; 30 и 25 %). Это свидетельствует, по-видимому, о том, что во всех случаях реализуется один из вариантов адсорбции тиадиазинондиоксида твердой поверхностью. То же самое наблюдается и в случае облучения препаративной формы на двуокиси кремния и стекле (разложение соответственно 25 и 23 %). В естественных условиях результат тот же, что подтверждает правильность выбора модели и адекватность выбранного нами источника и солнечного света.

Устойчивость к действию света значительно увеличилась при облучении препаративной формы на поверхности почвы². При этом степень разложения составила лишь 2 %, в других вариантах она была примерно в 10 раз больше. Этот результат оказался неожиданным, и для проверки полученных данных были проведены исследования на трех типах почв с различной кислотностью, определяли также степень адсорбции почвой препаративной формы и действующего вещества базагрana, которая оказалась в обоих случаях одинаковой. Для того чтобы исключить возможную ошибку, связанную с использованным нами методом определения количеств базагрana (ВЭЖХ) и степени его извлечения (экстракция ацетоном), проводили анализ образцов известным методом [5]. Результаты, полученные двумя независимыми методами, не различались и соответствовали степени фоторазложения, равной 2 %. Резкое отличие в случае облучения препаративной формы на поверхности почвы связано, по всей вероятности, с тем, что те или иные компоненты почвы, эмульгаторы и базагран образу-

¹ Для других регионов эта величина будет иной, она может быть выбрана в соответствии с местными условиями.

² Чернозем обыкновенный Ростовской области. Образец почвы из коллекции Почвенно-агрономического музея им. В. Р. Вильямса.

ют комплексы, обладающие повышенной стабильностью к действию света.

Следует отметить, что наблюдаемые изменения стабильности различных форм базаграна вполне согласуются с изменением фотостабильности ряда органических соединений при переходе от растворов к адсорбированному состоянию [8]. Это дает возможность в дальнейшем при накоплении достаточного количества примеров надеяться, что число вариантов удастся уменьшить.

Таким образом, предлагаемый нами подход позволяет не только оценить общую сравнительную фотохимическую стабильность различных форм пестицидов, но и выявить основные факторы, влияющие на степень их фотодеградаци. Полученные результаты могут быть применены для прогнозирования возможности рационального использования пестицидов, связанного с учетом влияния условий окружающей среды на степень их разложения вне зависимости от химической природы пестицидов и местных условий.

Экспериментальная часть

Изучение фотохимической устойчивости образцов базаграна. Для облучения образец базаграна (раствор действующего вещества или препаративной формы в кварцевой кювете, закрытой пробкой с капилляром, или соответствующая пластинка с адсорбированным веществом) помещают на расстоянии 300 мм от лампы ДКСШ-180, расположенной в фокусе вогнутого сферического зеркала (диаметром 200 мм) и соединенной через стабилизатор с блоком питания. Образец облучают в течение 24,5 ч, поддерживая температуру образца 40 ± 2 °С с помощью воздушного вентилятора.

Суммарную радиацию ксеноновой лампы измеряют по известной методике [10] с помощью универсального пиранометра М-80М в паре с гальванометром ГСА-1М. В цепь гальванометра для уменьшения чувствительности прибора последовательно включают добавочное сопротивление, которое подбирают опытным путем таким образом, чтобы на расстоянии 300 мм от источника излучения стрелка гальванометра отклонялась не менее чем на 2/3 шкалы и не выходила за ее пределы. В использованную нами пару пиранометр — гальванометр последовательно включено добавочное сопротивление $R_0 = 34,3$ Ом. Найденная цена деления составляет $90,5$ кДж/м²·ч³. Измеренная величина суммарной радиации лампы $7,87 \times 10^3$ кДж/м²·ч. Время, эквивалентное 10-суточной солнечной радиации, равно $1,95 \times 10^5$ кДж/м² : $7,87 \times 10^3$ кДж/м²·ч = 24,5 ч.

Приготовление образцов базаграна. Для изучения фотодеградаци базаграна на поверхности стекла, мелкокристаллической двуокиси кремния и в растворенном состоянии готовят пары образцов. Один образец подвергают облучению, другой используют как контрольный и выдерживают в темноте.

Растворы действующего вещества в метаноле и препаративной формы в воде объемом 10 мл готовят исходя из нормы расхода (1 кг/га) и необходимого для внесения гербицида объема растворителя (100 л/га), что соответствует концентрации чистого вещества $4,20 \times 10^{-2}$ моль/л. Концентрации контролируют с помощью жидкостной хроматографии (см. ниже).

Для нанесения образца на стеклянную пластинку (6×9 см) и поверхность мелкокристаллической двуокиси кремния (применяли пластинки для тонкослойной хроматографии «Силуфол», 5×6 см, с закрепленным слоем широкопористого силикагеля) соответствующую поверхность обрабатывали с помощью пульверизатора на расстоянии 400 мм раствором действующего вещества и препаративной формы в

³ Проверка пары пиранометр — гальванометр проведена по откалиброванному паре без защитного колпака в Метеорологической обсерватории МГУ.

ацетоне с концентрацией $4,20 \times 10^{-2}$ моль/л. Обрабатываемая площадь составляла $\approx 400 \text{ см}^2$, что значительно больше площади используемых пластинок, которые устанавливали симметрично центру струи. В результате достигалась равномерность нанесения раствора на контрольную и опытную пластинки, что подтверждено данными хроматографического анализа. После обработки образцы высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 1 ч.

Для приготовления образца 10 г сухой почвы тщательно растирали в форфоровой ступке, просеивали через сито, добавляли 8 мл воды. Часть полученной суспензии наносили ровным слоем на поверхность стеклянной пластинки (6×9 см), высушивали при комнатной температуре в течение 4 ч, толщина слоя почвы составляла 0,2—0,3 мм. Затем поверхность почвы обрабатывали раствором базаграна описанным выше способом. Количество нанесенного вещества определяли после смыва или экстракции с помощью хроматографии (см. ниже).

Для облучения препаративной формы в естественных условиях образец в стеклянной чашке, закрытой светофильтром БС-12, подвергали действию естественной солнечной радиации в течение 12 сут (с 8 по 20 июля 1987 г.). При этом суммарная солнечная радиация составляла $219 \times 10^3 \text{ кДж/м}^2$.

Хроматографическое определение количества базаграна. Количество гербицида определяли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе «Милихром» с ультрафиолетовым детектором. Использовали колонку Нуклеосил С-18, размер частиц 5 мкм. Измерения проводили одновременно на длинах волн 250 и 300 нм. Объем пробы во всех случаях 2 мкл. Элюент — смесь метанола с 0,1 молярной уксусной кислотой в соотношении 55:45 (об). Элюент предварительно дегазировали в течение 5 мин в

ультразвуковой ванне, заполненной водой при одновременной продувке гелием. Время удерживания базаграна при скорости подачи элюента 50 мкл/мин составляла 8 мин 25 с.

Для построения калибровочной кривой отвешивали 3,750 г (с точностью до 1 мг) навески действующего вещества и растворяли в 25 мл ацетона в мерной колбе объемом 50 мл. До метки доводили ацетоном. Концентрация полученного раствора составляла 0,313 моль/л. Затем отбирали последовательно аликвоты по 3,0; 2,5; 2,0; 1,5; 1,0; 0,7; 0,5; 0,3; 0,2; 0,1 мл и разводили ацетоном до объема 25 мл. Полученные растворы хроматографировали и строили график зависимости высоты пика от концентрации раствора (рис. 2). Линейная зависимость высоты пика от концентрации вещества наблюдалась в диапазоне последней от $4,80 \times 10^{-2}$ до $4,99 \times 10^{-5}$ моль/л.

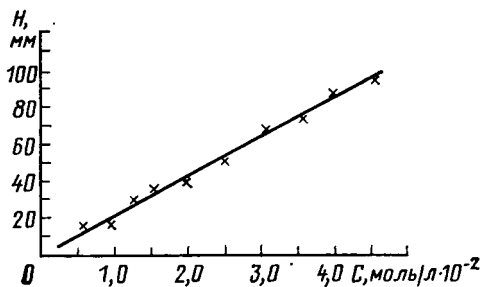


Рис. 2. Калибровочный график зависимости высоты хроматографического пика от концентрации базаграна.

В процессе подготовки образцов для хроматографирования в целях определения количества базаграна на стеклянной пластинке гербицид смывали в мерную колбу объемом 50 мл. Пластинку «Силуфола» разрезали на части размером 1×1 см, помещали в колбу объемом 50 мл, добавляли 25 мл ацетона и кипятили с обратным холодильником 30 мин. После охлаждения фильтровали через бумажный фильтр в мерную колбу объемом 50 мл. Остаток на фильтре промывали ацетоном и доводили до метки. Почву с пластинки счищали в колбу объемом 50 мл, добавляли 25 мл ацетона и кипятили с обратным холодильником 45 мин. После охлаждения фильтровали через бумажный фильтр в мерную колбу объемом 50 мл. Остаток на фильтре промывали

вали ацетоном и доводили объем до метки. Как показали результаты изучения содержания базаграна в почвенной вытяжке в контроле, степень его извлечения составляла $72 \pm 2,3$ %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Галиулин Р. В., Стрекозов Б. П., Тюрюканова Г. К. и др. Оценка стойкости и летучести пестицидов и их метаболитов в почве и воде в модельных условиях. — Пушкино: НИЦБИ АН СССР, 1984. — 2. Климат Москвы / Под ред. А. А. Дмитриева. Л.: Гидрометеоздат, 1969. — 3. Мельников Н. Н. Основные современные требования к пестицидам и направления их производства. — ЖВХО, 1984, № 1, с. 3—21. — 4. Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Белан С. Р. и др. Справочник по пестицидам. — М.: Химия, 1985. — 5. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. — М.: Госкомиссия при МСХ СССР, 1980, ч. 10, с. 66. — 6. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде / Под ред. М. А. Клисенко. — М.: Колос, 1984, ч. XIV, с. 30. — 7. Механизм действия гербицидов и синтетических регуляторов роста растений и их судьба в биосфере. — Пушкино: НИЦБИ АН СССР, 1975, с. 69—72. — 8. Прогнозирование поведения пестицидов в окружающей среде. — Тр. советско-американского симпозиума / Под ред. В. М. Волошука и В. А. Борзилова. — Л.: Гидрометеоздат, 1984. — 9. Раббе к Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. — М.: Мир, т. 1, 1985. — 10. Янишевский Ю. Д. Актинометрические приборы и методы наблюдений. — Л.: Гидрометеоздат, 1957. — 11. Analytical methods for. Pesticides, Plant Growth Regulators a. Food Additives. / Ed. by G. Zweig. N.-Y. Acad. press, 1967, vol. 5, p. 130. — 12. Baileton. Metabolik Fate Behaviour in the Environment. — In: Prospect von Institute fur Metabolismus-borschung und Ruckstandsanalytic, 1981, May. — 13. Crosby D. G. — In: Advances in Pesticide Science. Oxford, Pergamon Press, 1979, p. 568—576. — 14. N i l l e s P., Z a b i k M. — J. Agric. a. Food Chem., vol. 23, N 3, 1975.

Статья поступила 3 декабря 1987 г.

SUMMARY

General method for determining photostability of pesticides is suggested. Photodegradation of herbicide Basagran is studied.