

ОСОБЕННОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ  
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СВЕТА

Н. П. МЕЛЬНИКОВА, А. В. ДОВГИЛЕВИЧ, И. И. ГРАНДБЕРГ

(Кафедра органической химии)

Приводятся данные о фотодеградациии пестицидов (ридомила, фюзилада, зеллека, лонтрела, гоала) в модельных условиях. В качестве источника излучения использовали ксенонную лампу.

Действие света на образцы пестицидов изучали в тех же условиях, что действие света на гербицид базагран [3]: облучению подвергались растворы действующего вещества и препаративной формы, проводили также фотолит в адсорбированном состоянии на твердой поверхности (стекле, почве, двуокиси кремния). Использовалась ксенонная лампа сверхвысокого давления ДКСШ-180 мощностью 180 Вт.

Выбор объектов исследования (ридомил, фюзилад, зеллек, лонтрел, гоал) обусловлен их достаточно широким применением, кроме того, данные об их фотодеградациии практически отсутствуют. Следует отметить сходное химическое строение указанных пестицидов. В их состав входят фрагменты, состоящие из ароматических и гетероароматических ядер, которые замещены или не замещены атомами хлора. В этой связи представляло интерес сравнить влияние замещения атома водорода на хлор в бензольном и пиридиновом циклах на фотостабильность пестицидов.

Данные о фотодеградациии пестицидов представлены в таблице. Как и в случае фотодеградациии базагранна [3], наблюдалось резкое различие между устойчивостью препаративной формы в адсорбированном состоянии и соответствующих растворов, что согласуется с данными о повышении стабильности соединений при переходе от их растворов к адсорбированному состоянию [6]. Между устойчивостью действующего вещества в органическом растворителе и устойчивостью препаративной формы в воде зависимость менее четкая. По-видимому, это обусловлено прежде всего тем, что изучаемые образцы препаративных форм не образуют истинных растворов, а представляют собой эмульсии или суспензии. В связи с отмеченным в ряде случаев действие света на вещество может быть заметно ослабленным вследствие рассеяния светового потока частицами суспензии или эмульсионными коллоидами. Однако это предположение справедливо не для всех изученных нами пестицидов, например, устойчивость раствора действующего вещества в метаноле и эмульсии препаративной формы для гербицида зеллека оказалась практически одинаковой, а эмульсии препаративной формы гербицида фюзилада в воде разлагаются быстрее, чем соответствующий раствор действующего вещества в метаноле. Общепринятая точка зрения о повышении фотостабильности при переходе от раствора к эмульсии или суспензии заключается в том, что уменьшение действия света на вещество происходит из-за рассеяния света. Что касается растворов действующего вещества ридомила и фюзилада в метаноле и суспензии и эмульсии препаративных форм этих пестицидов в воде, то прямая зависимость между поглощением света и фотодеградациией суспензий и эмульсий отсутствует. Так, например, устойчивость суспензии препаративной формы ридомила более чем на порядок выше, чем соответствующего раствора действующего вещества, в то время как степень фоторазложения эмульсии препаративной формы фюзилада больше, чем соответствующего раствора, хотя ослабление светового потока, измеренное с помощью ферриоксалатного актинометра, для суспензии составляет 46 %, а для эмульсии — 54 %. На самом деле эти данные зависят и от наличия специфических эмульгаторов, поверхностно-активных веществ, которые присутствуют в определенных образцах препаративных форм. По-видимому,

Фотодеграация пестицидов (доверительная вероятность 90 %, повторность 3-кратная)

Форма	Разложение, %	Форма	Разложение, %
Ридомил		Лонтрел	
Препаративная:		Препаративная:	
суспензия (H <sub>2</sub> O)	6,6±2,1	раствор (H <sub>2</sub> O)	33,0±3,2
стекло	50,0±3,2	стекло	52,4±2,7
диоксид кремния	76,9±3,1	диоксид кремния	11,5±2,1
почва	42,5±4,2	почва	15,3±2,0
Действующее вещество:		Действующее вещество:	
раствор (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	86,5±3,7	раствор (CH <sub>3</sub> OH)	62,1±1,9
стекло	76,0±4,3	стекло	80,3±2,5
диоксид кремния	20,1±2,0	диоксид кремния	42,7±2,3
почва	16,7±2,3	почва	39,2±2,1
Фюзилад		Гоал	
Препаративная:		Препаративная:	
эмульсия (H <sub>2</sub> O)	66,0±1,1	эмульсия (H <sub>2</sub> O)	47,1±2,8
стекло	89,2±3,6	стекло	63,2±4,8
диоксид кремния	65,0±1,3	диоксид кремния	39,4±3,9
почва	35,0±2,8	почва	37,8±2,1
Действующее вещество:		Действующее вещество:	
раствор (CH <sub>3</sub> OH)	49,0±1,0	раствор (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	61,0±4,5
стекло	31,0±4,1	стекло	51,4±4,2
диоксид кремния	40,0±2,7	диоксид кремния	61,5±3,3
почва	32,0±1,1	почва	36,0±4,1
Зеллек			
Препаративная:			
эмульсия (H <sub>2</sub> O)	71,8±1,7		
стекло	95,4±0,8		
диоксид кремния	55,0±1,4		
почва	36,0±1,8		
Действующее вещество:			
раствор (CH <sub>3</sub> OH)	80,0±0,7		
стекло	87,5±2,1		
диоксид кремния	80,0±2,0		
почва	67,0±1,5		

Примечание. В скобках указан растворитель.

следует считать, что наряду с процессами рассеяния света в случае эмульсий могут происходить фотохимические процессы, обуславливающие специфические взаимодействия коллоидных частиц.

Необходимо отметить, что зеллек при дозе облучения, эквивалентной 10-суточному солнечному облучению, оказался настолько неустойчивым, что в данных условиях полностью разлагался. Время его облучения было сокращено с 24,5 ч (эквивалентно 10-суточному солнечному излучению) до 14,5 ч (эквивалентно 6-суточному солнечному излучению).

Фюзилад и зеллек представляют собой  $\alpha$ -феноксизамещенные пиридины. В составе молекулы зеллека в отличие от молекулы фюзилада в пиридиновом цикле имеется атом хлора. Снижение устойчивости зеллека возможно также связано с наличием группировки простого эфира. Известно, что простые эфиры под действием света достаточно быстро превращаются в соответствующие перекисные соединения [4]. Однако снижение устойчивости может быть обусловлено также введением атома хлора в пиридиновое ядро, что позволяет предположить возможность циклизации с элиминированием молекулы HCl и образованием производных азодибензофурана.

Наиболее устойчивым из соединений, содержащих пиридиновое ядро, оказался лонтрел, что согласуется с экспериментальными данными о повышении устойчивости пестицидов при увеличении количества атомов хлора в их молекулах [6].

При фотоллизе гоала, у которого в отличие от зеллека отсутствует пиридиновое ядро, вместо которого имеется бензольное ядро, а остаток молочной кислоты заменен этокси группой, стабильность молекулы выше, чем молекулы зеллека. Эти данные свидетельствуют о снижении устойчивости соответствующей молекулы при наличии в ее составе сложноэфирной дополнительной группы простого эфира.

Изучив фотодеградацию пестицидов при использовании определенного количества образцов, мы пришли к выводу, сделанному ранее П. Керни и Д. Кауфманом [6], что в зависимости от задач опыта нет необходимости исследовать фотодеграцию пестицидов на большом количестве моделей, целесообразно ограничиться теми вариантами, информация о которых особенно нужна. Так, в случае общей оценки устойчивости пестицидов следует изучить действие света как на действующее вещество, так и на препаративную форму в различных вариантах опыта (растворы, эмульсии, суспензии, адсорбированное состояние). Для получения информации о продуктах фотодеградации достаточно ограничиться облучением растворов действующих веществ в инертном растворителе или воде.

### Экспериментальная часть

Изучение фотохимической устойчивости образцов пестицидов, приготовление образцов для облучения и подготовку их для хроматографирования производили по методикам, описанным нами ранее [3].

**А к т и н о м е т р и я.** Поглощение света растворами эмульсий, суспензий препаративных форм в воде и действующих веществ в органическом растворителе измеряли с помощью ферриоксалатного актинометра по известной методике [5]. Кюветы с образцами помещали на расстоянии 30 см от источника света, а кювету с актинометром — за образцом. Продолжительность действия света 15 мин. Поглощение света образцом рассчитывали относительно оптической плотности актинометра, облученного в течение указанного времени и помещенного перед кюветой с образцом пестицида.

**Хроматографическое определение количества зеллека и фюзиллада** проводили с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе «Милихром» с ультрафиолетовым детектором. Использовали колонку Нуклеосил С-18, размер частиц 5 мкм. Для зеллека длины волны 230 нм, для фюзиллада — 270 нм. Величина пробы во всех случаях 2 мкл. Для зеллека в качестве элюента использовали 80 % метанол, для фюзиллада — смесь воды и ацетонитрила в соотношении (50 : 50) с добавлением 0,4 об % уксусной кислоты. Элюент предварительно дегазировали в течение 5 мин в ультразвуковой ванне, заполненной водой, с одновременной продувкой гелием.

Время удерживания зеллека при скорости подачи элюента 50 мкл/мин составляло 4 мин 15 с, фюзиллада при той же скорости — 11 мин 45 с.

**Хроматографическое определение количества гоала, ридомила и лонтрела** приводят методом газожидкостной хроматографии на приборе Chrom-4 пламенно-ионизационным детектором. Использовали стеклянную колонку, заполненную 5 % SE-30 на Chromosorb (100/120), длина колонки — 2,5 м, внутренний диаметр — 4 мм. Газ-носитель — азот, давление — 2 атм, скорость подачи водорода — 30 мл/мин, воздуха — 0,5 л/мин. Объем пробы во всех случаях — 2 мкл. Температурный режим для гоала:  $T_{\text{кол}} = 220^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{дет}} = 220^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{иinj}} = 230^\circ\text{C}$ . Время удерживания гоала при указанных условиях хроматографирования — 7 мин 25 с. При определении количества ридомила и лонтрела использовали известные методики [1, 2].

Прежде чем построить калибровочные кривые, проводят следующие технологические операции: в мерную колбу объемом 50 мл отдельно помещают действующее вещество зеллека, фюзиллада, гоала в количестве соответственно 3,00, 0,80 и 1,50 г, растворяют и доводят до метки

ацетоном. Затем отбирают последовательно аликвоты при 6,0; 5,5; 5,0; 4,5; 4,0; 3,5; 3,0; 2,5; 2,0; 1,0 мл и разбавляют ацетоном до объема 25 мл. Строят график зависимости высоты пика от концентрации раствора. Линеинная зависимость этих показателей наблюдается в диапазоне концентрации раствора от  $3,3 \cdot 10^{-2}$  до  $7,3 \cdot 10^{-9}$  моль/л для зеллека, от  $8,0 \cdot 10^{-2}$  до  $1,0 \cdot 10^{-8}$  — для фюзиллада, от  $8,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л до  $3,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л для гоала. Метод жидкостной хроматографии позволяет надежно детектировать наличие зеллека в образце при его концентрации  $4,0 \cdot 10^{-9}$  моль/л, фюзиллада — при концентрации  $1,3 \cdot 10^{-8}$  моль/л (объем пробы 4 мкл; шкала — 0,20 оптической единицы плотности).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. — М.: Госхимкомиссия при МСХ СССР, ч. 13, 1983. — 2. Там же, ч. 14, 1984. — 3. Мельникова Н. П., Довгилевич А. В., Грандберг И. И. Методика определения фотоустойчивости пестицидов. — Изв. ТСХА, 1988, вып. 6, с. 184—189. — 4. Общая органическая химия/Под ред. Д. Бартона и В. Д. Оллиса. — М.: Химия, т. 2, 1982. — 5. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. — М.: Мир, 1972. — 6. Разложение гербицидов/Под ред. П. Керни и Д. Кауфмана. — М.: Мир, 1971. — 7. Стыскин Е. Л., Ициксон Л. Б., Брауде Е. В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. — М.: Химия, 1986.

*Статья поступила 22 июля 1988 г.*

#### SUMMARY

Photodegradation of pesticides Fusilad, Zellek, Lontrel, Goal, Ridomil is studied using Xenon lamp as source of emission.