

НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

АНДРІЄНКО ГАЛИНА ГЕОРГІЇВНА

УДК 632.95.024:633/635

**МОНІТОРИНГ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ ПЕСТИЦИДІВ
В СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКИХ КУЛЬТУРАХ**

03.00.16 - екологія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата сільськогосподарських наук

Київ -1999

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в лабораторії аналітичної хімії пестицидів Інституту захисту рослин УААН в 1988-1998 рр.

Науковий керівник: доктор сільськогосподарських наук
Бублик Людмила Іванівна,
Інститут захисту рослин УААН,
завідувач лабораторії аналітичної
хімії пестицидів

Офіційні опоненти: доктор медичних наук, професор
Цапко Валентин Григорович,
Національний аграрний університет,
завідувач кафедри охорони праці

кандидат сільськогосподарських наук
Козлов Микола Васильович,
Інститут агроекології та біотехнології УААН,
провідний науковий співробітник
лабораторії екологічних проблем
використання добрив та метрологічного
забезпечення

Провідна установа: Державна агроекологічна академія України,
м. Житомир

Захист відбудеться " 18 " червня 1999 р о 10 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.004.02 в Національному аграрному університеті за адресою: 252041, Київ-42, вул. Героїв Оборони, 15, корпус 3, аудиторія 65.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного аграрного університету, Київ-41, вул. Героїв Оборони, 11, корпус 10.

Автореферат розісланий " 15 " травня 1999 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

В.І. Менджул

Загальна характеристика роботи

Актуальність теми. В сучасних методах захисту рослин все більше уваги приділяється інтегрованій боротьбі з шкідниками, яка забезпечується за рахунок трьох факторів: стійких до шкідників сортів рослин, застосування пестицидів і вирощування культур в сівозмінах.

Хімічний метод захисту та використання регуляторів росту рослин продовжує займати домінуюче положення, оскільки він відносно дешевий і ефективний. Однак широке використання хімічних препаратів може мати і негативні наслідки: накопичення в ґрунті, водоймах, виникнення стійких до них популяцій шкідливих організмів, поява нових економічно значущих шкідників, згубна дія на представників корисної фауни та флори, потенційна загроза здоров'ю людини. Порушення природних біоценозів ставить перед дослідниками нові завдання, як при розробці окремих технологій, так і при визначенні перспектив розвитку хімічного методу захисту рослин.

Гетероциклічні сполуки з різноманітною біологічною активністю займають ледь не перше місце серед інших класів органічних сполук і відіграють виключну роль у важливих процесах живих клітин. В ряду п'яти та шестичленних циклів з одним і більше гетероатомом в циклі знайдено речовини з різними пестицидними властивостями: інсектициди, гербіциди, фунгіциди, регулятори росту, нематоциди. Тому моніторинг гетероциклічних пестицидів в об'єктах агроєкосистеми є важливою і актуальною проблемою, для вирішення якої перш за все необхідні високочутливі та селективні методи аналізу.

Зв'язок роботи з науковими темами. Тема дисертаційної роботи є складовою частиною теми "Розробити систему аналітичного контролю токсичних органічних речовин, що забруднюють агроєкосистему, з метою підвищення якості продуктів харчування", номер Державної реєстрації ДР № А 01002949 р, та теми "Сформувати асортимент нових пестицидів, розробити та удосконалити технології їх застосування", номер Державної реєстрації 01970012336.

Мета та завдання досліджень. Метою досліджень було екотоксикологічне обґрунтування застосування гетероциклічних пестицидів, які містять в циклі атоми азоту, та оцінка ризику їх застосування при вирощуванні різних сільськогосподарських культур. Завданнями досліджень були:

- вивчення фізико-хімічних властивостей та розробка методів аналізу гетероциклічних пестицидів оновленого асортименту: похідних групи бензімідазолу (Беномілу, Карбендазиму, Тіабендазолу), триазолу (Байлетону, Тілту, Фолікуру, Імпакту), морфоліну (Корбелю, Акробату) та фенілпіразолу (Регенту);
- вивчення динаміки детоксикації пестицидів похідних бензімідазолу, триазолу, морфоліну та фенілпіразолу в сільськогосподарських культурах;
- виявлення впливу екологічних факторів на швидкість детоксикації пестицидів в об'єктах агроєкосистем;
- визначення ступеню ризику застосування гетероциклічних пестицидів.

Наукова новизна. Визначено дипольні моменти та класифіковані за полярністю гетероциклічні пестициди оновленого асортименту.

Вперше встановлена залежність умов їх аналізу хроматографічними та вольтамперометричними методами, швидкість детоксикації та накопичення в об'єктах агроєкосистем від їх полярності.

Визначено константи швидкості та періоди детоксикації деяких гетероциклічних пестицидів в рослинах і ґрунті, які дозволяють оцінити забруднення пестицидами врожаю.

Доведено, що за інтегральною класифікацією екологічний ризик застосування гетероциклічних пестицидів оцінюється як малонебезпечний; включення їх в асортимент пестицидів є умовою екологічно безпечного застосування хімічного захисту рослин від шкідливих організмів.

Практичне значення роботи. Розроблені методики визначення препарату Регенту (фіпронілу), Корбелю (фенпропіморфу), Реглону (диквату), суміші Метафосу, Байлетону (триадимефону) і Тілту (пропіконазолу) та комплексних препаратів Вінциту, який містить гетероциклічні сполуки різної полярності (флутриафол і тіабендазол) і Акробату-ХОМ(диметоморф+хлорокисл міді) методом ТШХ та ГРХ. Застосовано вольтамперометричний метод для аналізу полярних гетероциклічних фунгіцидів.

Методики визначення Реглону, Сумілексу, Номолту, Беномілу та БМК, Корбелю, суміші Метафосу з Байлетоном та Тілтом, Регенту в рослинах, ґрунті та воді, затверджені Держхімкомісією як офіційні і використовуються для аналізу залишків пестицидів в рослинній продукції та урожаї санітарно-епідеміологічними станціями, контрольно-токсикологічними лабораторіями та службами МінАПК.

Результати досліджень динаміки залишків пестицидів використані при розробці диференційованих регламентів застосування пестицидів для боротьби з шкідниками і хворобами рослин та при включенні препаратів в перелік, зареєстрованих для використання в Україні.

Особистий внесок здобувача полягає в підготовці та проведенні лабораторних досліджень, постановці експериментів, аналітичній роботі, аналізі та висновків одержаних результатів.

Апробація результатів роботи. Основні положення та результати роботи доповідались та обговорювались на Вченій Раді ІЗР УААН (1998); III Всесоюзній нараді з аналізу залишків пестицидів (Москва, 1979); Всесоюзній конференції по методам аналізу об'єктів навколишнього середовища(Москва, 1983); V Всесоюзній конференції по аналітичній хімії органічних сполук (Москва, 1984); Всесоюзній науково-технічній конференції "Актуальные вопросы охраны окружающей среды от антропогенного воздействия" (Севастополь, 1989), (Севастополь, 1990); семінарі "Методы анализа следовых количеств веществ в объектах окружающей среды, продуктах питания и биосредах" (Київ, 1992); науково-методичній конференції "Сталий розвиток агроекологічних систем в умовах обмеженого ресурсного забезпечення" (Київ, 1998).

Публікація результатів досліджень. За результатами досліджень вийшло з друку 32 публікації, по темі дисертації - 14.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація викладена на сторінках машинописного тексту, складається із загальної характеристики роботи, трьох розділів, висновків, рекомендацій виробництву, додатку. Експериментальні дослідження зведені в 20 таблиць, 14 рисунків. Перелік посилань включає 204 найменування, в тому числі іноземних авторів 58.

1 Огляд літератури

Проведено аналіз та узагальнено літературні дані з проблеми застосування гетероциклічних сполук для захисту сільськогосподарських культур від шкідливих організмів. Доведено необхідність проведення моніторингу гетероциклічних пестицидів в агрофітоценозах для обґрунтування їх безпечного застосування.

2 Експериментальна частина

2.1 Місце, умови і методика досліджень

Дослідження проводились в лабораторії аналітичної хімії пестицидів Інституту захисту рослин УААН, вегетаційних, мілкодільянкових та польових дослідів господарств Київської та Миколаївської областей.

Досліди проводили в комплексі в відділах держвипробування та технології застосування пестицидів, захисту зернових культур від шкідливих організмів та токсикології пестицидів ІЗР в 1996-1998 рр. в лісостеповій (Київська область) та степовій (Миколаївська область) зонах України. Розмір дослідних ділянок 6x10 м, повторність 4-х кратна. Обробку посівів здійснювали ранцевим обприскувачем. Зразки для аналізу відбирались на 1, 3, 6, 7, 10, 14, 20 добу після обприскування та при зборі урожаю. Вміст фіпронілу в рослинах та ґрунті в динаміці визначали методами тонкошарової та газорідної хроматографії за офіційно затвердженими методиками. В умовах Лісостепу (ґрунт - сірий опідзолений з рН 6,8; вміст гумусу 2,2%, коефіцієнт самоочищення Ізон-О,50; ГТК - 1,8, середньодобова температура 20⁰С) в Степу (ґрунт - чорнозем південний малогумусний з рН =7; вміст гумусу 3,2%, Ізон-0,55; ГТК -0,7-0,8, середньодобова температура в період обробки 28⁰С)

Визначення гетероциклічних пестицидів фенпропіморфу, пропіконазолу, триадимифону, фіпронілу та диметоморфу в сільськогосподарських рослинах та ґрунті проводилось за офіційно затвердженими методиками розробленими та модифікованими в лабораторії аналітичної хімії пестицидів.

В дослідженнях використовували прилади газорідної хроматографії (хроматографи "Цвет-106", Perkin-Elmer), тонкошарової хроматографії і вольтамперометрії (полярограф ППТ-1). Результати досліджень оброблені методами математичної статистики.

2.2 Методи аналізу гетероциклічних пестицидів

Моніторинг гетероциклічних пестицидів проводиться за схемою: відбір та зберігання зразків, екстракція пестицидів із зразку, що аналізується, очистка та концентрування, якісна та кількісна ідентифікація.

Відбір та зберігання зразків здійснюється за уніфікованими правилами.

Умови вилучення та очистки залежать від полярності пестицидних сполук. Методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) визначено дипольні моменти ряду гетероциклічних пестицидів, які були об'єктами дослідження (таблиця 1). За величиною дипольних моментів (2,0-5,7Д) вони віднесені до малополярних пестицидів, дикват з дипольним моментом більше 6,0 Д є полярною сполукою. Малополярні пестициди екстрагують хлороформом, більш полярні слабкими розчинами кислот, очистку проводять перерозподілом в системі двох розчинників, що не змішуються. Полярні пестициди вилучають сильними розчинами кислот з подальшою очисткою методом іонообмінної хроматографії.

Основними методами якісної та кількісної ідентифікації є хроматографічні (тонкошарова та газорідна хроматографії) та вольтамперометричний (ВА) методи, а також їх поєднання, що дозволяє аналізувати складні суміші сполук.

Метрологічну характеристику визначення фенпропіморфу (препарат Корбель) та фіпронілу (препарат Регент) методами ТШХ, ГРХ та ВА наведено в таблиці 2.

Розроблені в лабораторії аналітичної хімії та затверджені, як офіційні Держхімкомісією методики визначення препаратів оновленого асортименту: Корбелю, Реглону, Регенту, Байлетону, Тилту та модифікованими: Акробату-ХОМ та Вінциту було використано для проведення моніторингу гетероциклічних пестицидів в агроєкосистемах.

3. Динаміка детоксикації пестицидів в сільськогосподарських культурах

Проведені в вегетаційних, мілкодільнянкових та польових умовах дослідження показали, що розпад пестицидів в об'єктах агроєкосистем відбувається за експоненційною моделлю. Для цієї моделі характерна залежність $C_t = C_0 e^{-kt}$ (1), де C_t і C_0 - значення концентрації пестициду в початковий і t - період часу, k - константа швидкості процесу.

Особливість експоненційної моделі в тому, що при різниці абсолютних швидкостей в різні моменти часу, відносна швидкість є величиною постійною, незалежною від

Таблиця 1 - Полярність гетероциклічних пестицидів та величина R_f в рухомій фазі гексан-ацетон в співвідношенні 1:1

| Препарат (призначення) | Діюча речовина (полярність) | R_f | μ , Д |
|---------------------------|--------------------------------|-------|-----------|
| Байлетон (ф) | триадимефон (м) | 0,62 | 2,03 |
| Беноміл (ф) | беноміл (м) | 0,58 | 2,65 |
| Тілт (ф) | пропіконазол (м) | 0,54 | 2,72 |
| | | 0,50 | 2,74 |
| Фолікур (ф) | тебуконазол (м) | 0,51 | 2,88 |
| Корбель (ф) | фенпропіморф (м) | 0,59 | 2,92 |
| Регент (ін) | фіпроніл (м) | 0,60 | 3,10 |
| Імпакт (ф) | флутриафол (м) | 0,46 | 4,70 |
| Акробат (ф) | диметоморф (м) | 0,46 | 4,70 |
| Текто (ф) | тіабендазол (м) | 0,20 | 5,10 |
| Дерозал (п, ф) | карбендазим (м) | 0,13 | 5,77 |
| Реглон (д) | дикват (п) | 0,00 | >6,00 |

Примітка: ф - фунгіцид, ін - інсектицид, д - дефоліант,

н - неполярний ($\mu=0-2Д$), м - малополярний ($\mu=2-6 Д$),

п - полярний ($\mu>6 Д$)

Таблиця 2 - Метрологічна характеристика визначення фенпропіморфу і фіпронілу в рослинах озимої пшениці та ґрунті.

| Метод | Мінімальне значення визначення, мг/кг | Середнє значення визначення, % | Стандартне відхилення, % | Відносне стандартне відхилення, % | Довірчий інтервал $\pm\%$ при n=5 P=0,95 |
|--------------|--|---|-----------------------------|---|---|
| фенпропіморф | | | | | |
| ТШХ | 0,05 | 75,0 | 7,5 | 9,3 | 12,4 |
| | 0,05 | 79,0 | 6,4 | 7,5 | 9,2 |
| ГРХ | 0,005 | 78,2 | 3,3 | 4,3 | 5,0 |
| | 0,001 | 83,7 | 3,6 | 5,2 | 6,0 |
| ВА | 0,01 | 80,0 | 4,9 | 2,5 | 6,1 |
| | 0,005 | 85,0 | 5,9 | 6,8 | 8,4 |
| фіпроніл | | | | | |
| ТШХ | 0,05 | 85,0 | 5,4 | 5,8 | 6,2 |
| | 0,05 | 92,0 | 4,8 | 4,7 | 5,0 |
| ГРХ | 0,002 | 96,0 | 2,5 | 2,4 | 2,85 |
| | 0,005 | 80,2 | 6,8 | 7,2 | 7,03 |

*- в чисельнику значення в рослинах; в знаменнику - в ґрунті часу. Розрахований за цією моделлю період напіврозпаду T_{50} теж не залежить від часу. Період напіврозпаду розраховується за формулою:

0,693

$$(2) \quad T_{50} = \frac{\mu}{k} \quad \text{-----}$$

Результати багаторічного вивчення динаміки розпаду пестицидів показали, що константа швидкості розпаду пестицидів розрахована за експоненційною моделлю найбільш достовірно відповідає процесам детоксикації пестицидів в сільськогосподарських рослинах та ґрунті (рис.1).

Експериментальні дослідження показали, що одним з основних факторів, які впливають на швидкість детоксикації, є полярність молекули: близькі за полярністю пестициди Тілт (пропіконазол, $\mu=2,72$ Д) і Корбель (фенпропіморф, $\mu=2,92$ Д) в рослинах озимої пшениці мають практично однакову константу швидкості детоксикації 0,19 і 0,20 частин за добу відповідно.

Різна інтенсивність розпаду Тілту і Байлетону (триадимефон, $\mu =2,03$ Д) пояснюється їх різною полярністю (рис.2).

В рослинах озимої пшениці і ярого ячменю в лісостеповій і степовій зонах України швидкість розкладу Регенту (фіпронілу) практично однакова і становить 0,19-0,20 частин за добу, в той час як в рослинах картоплі препарат розпадається вдвічі повільніше (таблиці 3,4).

Інтенсивність детоксикації фіпронілу в ґрунті степової зони значно більша ($k =0,09$) ніж в Лісостепу ($k =0,03$) протягом місяця пестицид повністю розпадається в Степу і біля 3 місяців зберігається в лісостеповій зоні.

На вміст залишків в урожаї впливають строки, норми та кратність обробок сільськогосподарських культур пестицидами. Так, при обробці озимої пшениці Корбелем 75% к.е. з нормою витрат 1,0 л/га в різні строки вегетації: вихід рослин в трубку, фази молочної і молочно-воскової стиглості - залишки в урожаї відмічаються лише при обробці у фазу молочно-воскової стиглості (таблиця 5). Двократна обробка рослин картоплі Регентом 25, 2,5% к.е. з нормою витрат 0,06 л/га продовжує токсичну дію препарату до 26-28 діб.

При однакових нормах витрат та кратності обробок Акробат (диметоморф) швидше розпадається в огірках ніж в помідорах, що необхідно враховувати при розробці регламентів застосування.

Таким чином, константа швидкості розпаду та період напіврозпаду є показниками інтенсивності процесу детоксикації пестицидів, які залежать від їх фізико-хімічних властивостей, властивостей об'єктів навколишнього середовища та ґрунтово-кліматичних умов (таблиця 6).

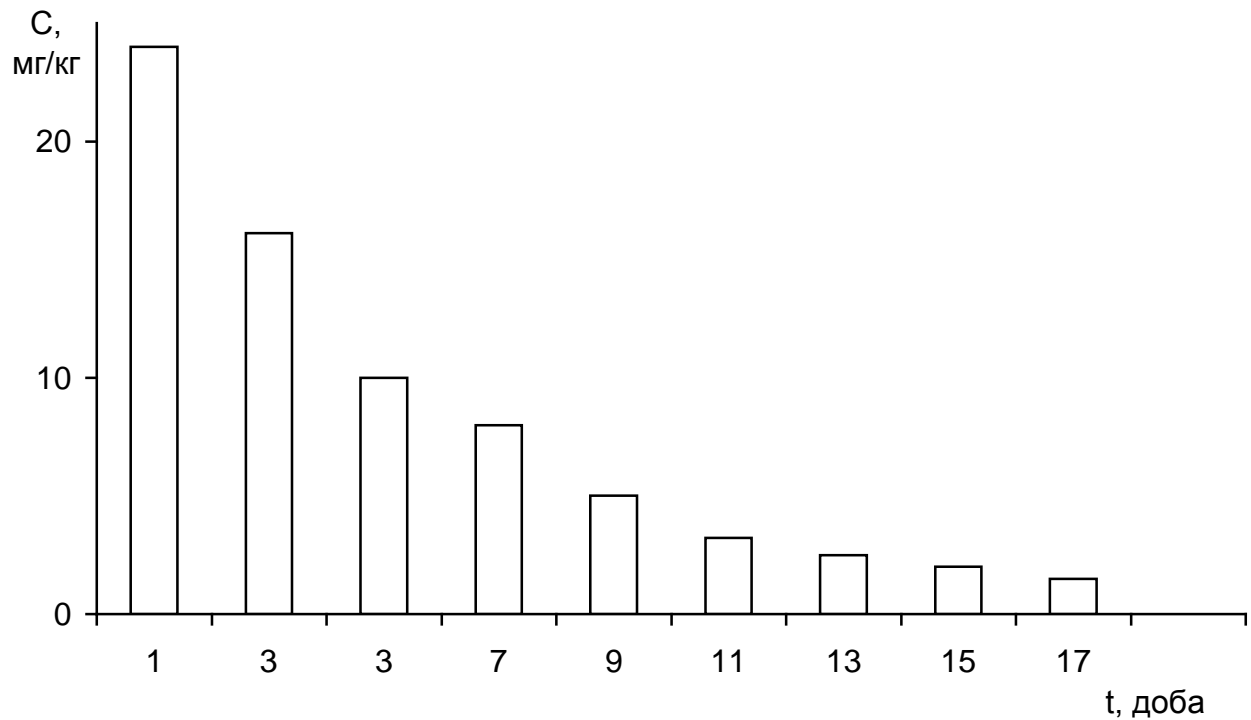


Рис.1. Динаміка детоксикації фенпропіморфу в рослинах озимої пшениці (Сорт Поліська-87, вегетаційний дослід).

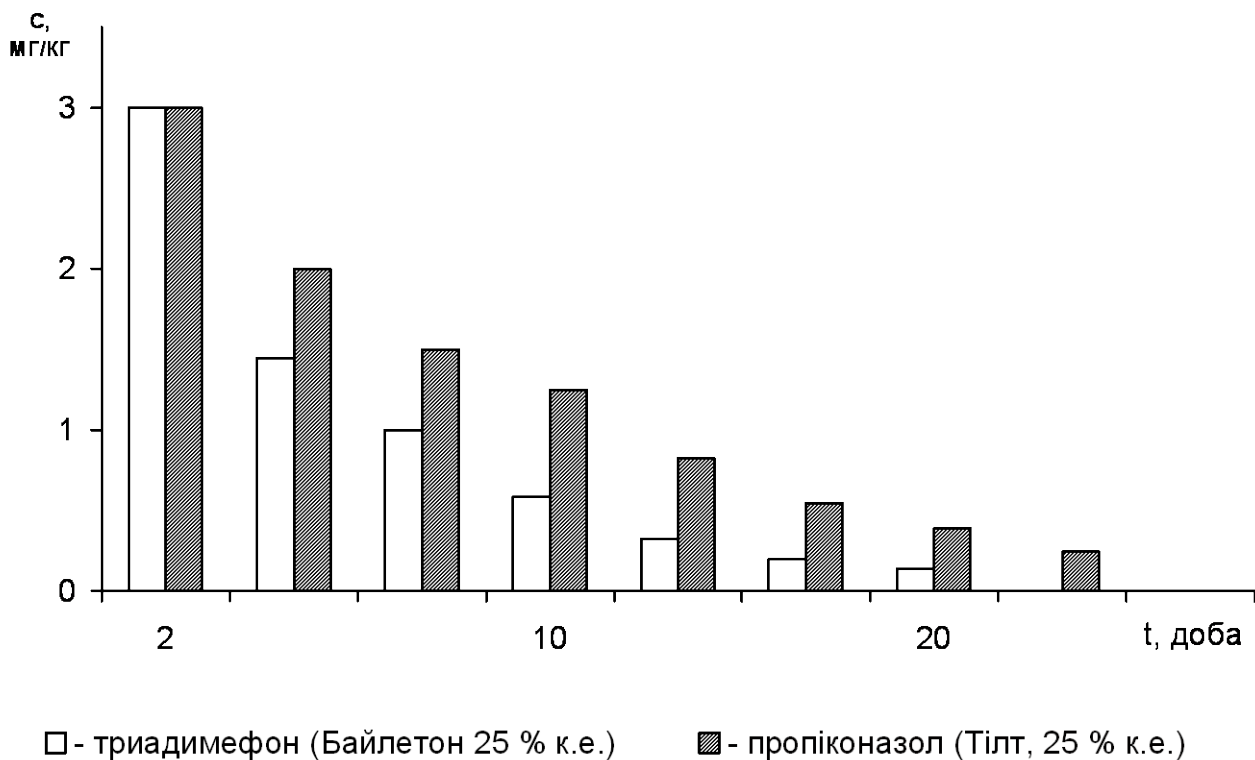


Рис.2. Динаміка детоксикації триадимефону і пропіконазолу в рослинах озимої пшениці. (Сорт Поліська 70, н. в. 0,5 л/га, 25 % к. е.), ділянковий дослід.

Таблиця 3 - Динаміка вмісту фіпронілу (регент 300) в зернових культурах
(1997-1998 рр.)

| Об'єкт | Норми витрат, л/га | Виявлено по дням після обробки, мг/кг | | | | | | |
|--|----------------------|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------|
| | | 0 | 3 | 7 | 14 | 21 | 28 | Урожай |
| Київська область | | | | | | | | |
| Озима пшениця (рослини) обробка 10.06.97 | 0,07 0,08 0,10 | 0,460 0,500 0,800 | 0,300 0,320 0,470 | 0,100 0,110 0,150 | 0,017 0,020 0,027 | 0,006 0,008 0,010 | 0,002 0,003 0,004 | Н Н Н |
| Грунт – сірий опідзолений | 0,07 0,08 0,10 | 0,040 0,050 0,078 | 0,035 0,047 0,070 | 0,030 0,040 0,060 | 0,021 0,032 0,050 | 0,017 0,025 0,042 | 0,014 0,021 0,036 | Н Н Н |
| Ярий ячмінь (рослини) обробка 12.06.97 | 0,075 0,09 | 0,300 0,470 | 0,160 0,310 | 0,091 0,130 | 0,020 0,035 | 0,005 0,009 | 0,002 0,003 | Н Н |
| Грунт – сірий опідзолений | 0,075 0,09 | 0,040 0,071 | 0,037 0,065 | 0,034 0,060 | 0,025 0,052 | 0,010 0,020 | 0,002 0,005 | Н Н |
| Миколаївська область | | | | | | | | |
| Ярий ячмінь (рослини) обробка 21.05.97 | 0,075 0,09 | 0,240 0,410 | 0,110 0,200 | 0,070 0,120 | 0,010 0,016 | 0,004 0,007 | Н 0,002 | Н Н |
| Грунт - чорнозем південний | 0,075 0,09 | 0,030 0,051 | 0,020 0,040 | 0,015 0,030 | 0,008 0,013 | 0,005 0,007 | 0,001 0,004 | Н Н |

Примітка: Н - не виявлено

Таблиця 4- Динаміка вмісту та константа швидкості детоксикації фіпронілу в картоплі та ґрунті.
(1997-1998 рр., сорт Луговська)

| Характеристика зразку | Норма витрат | | Виявлено мг/кг надобу після обробки | | | | | | | |
|-------------------------------------|--------------------------|------------------|---|------|------|------|------|-----------------------|---------|--------------------------|
| | по преп., кг/га, кг/л | по д.в., г/га | 1 | 3 | 7 | 14 | 21 | 28 | Урожай | к, доба ⁻¹ |
| Виробничі посіви | | | | | | | | | | |
| Регент 300, 30% к.е. Картопля | 0,40 | 12,0 | 0,20 | 0,16 | 0,11 | 0,05 | 0,03 | <u>0,012</u> н | --- | 0,10 |
| | 0,05 | 15,0 | 0,25 | 0,20 | 0,13 | 0,06 | 0,03 | <u>0,015</u> 0,001 | --- | 0,10 |
| | 0,06 | 18,0 | 0,40 | 0,33 | 0,20 | 0,08 | 0,05 | <u>0,02</u> 0,001 | == н | 0,10 |
| Ґрунт | 0,06 | 18,0 | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | н | 0,06 |
| Регент 80, 0% в.р. (еталон) | 0,025 | 20,0 | 0,35 | 0,30 | 0,20 | 0,09 | 0,05 | <u>0,02</u> 0,001 | == н | 0,10 |
| Мілкоділянкові досліді | | | | | | | | | | |
| Регент 25, 25% к.е. Картопля | 0,5 | 12,5 | 0,20 | 0,17 | 0,12 | 0,05 | 0,02 | <u>0,010</u> н | == н | 0,10 |
| | 0,6 | 15,0 | 0,22 | 0,20 | 0,15 | 0,06 | 0,03 | <u>0,015</u> н | == н | 0,10 |
| | 0,8 | 20,0 | 0,35 | 0,30 | 0,25 | 0,12 | 0,06 | <u>0,010</u> 0,001 | == н | 0,06 |
| Ґрунт | 0,8 | 20,0 | 0,02 | 0,05 | 0,04 | 0,03 | 0,02 | 0,01 | н | 0,06 |
| Децис 2,5% к.е. (еталон) | 0,2 | 5,0 | 0,14 | 0,12 | 0,08 | 0,04 | 0,02 | <u>0,01</u> н | == н | 0,09 |

Примітка: н - не виявлено (зелена маса менше 0,002 мг/кг, бульби менше 0,001 мг/кг і ґрунт - 0,005 мг/кг), в чисельнику - в рослинах, в знаменнику - в бульбах.

Таблиця 5 - Динаміка детоксикації фенпропіморфу в рослинах озимої пшениці сорту Поліська 87 (учгосп Великоснітинський Фастівського району Київської області, норма витрати – 1,0 л/га Корбелю, 75% к.е.)

| Характеристика зразку | Виявлено, мг/кг | | | | |
|---|-----------------|-------|-------|-------|-------------------|
| | 8.07 | 11.07 | 14.07 | 20.07 | Урожай, 26.07* |
| Фаза виходу в трубку Обробка 31.05 | | | | | |
| Стебла | н | н | н | н | н |
| Колоски | н | н | н | н | н |
| Фаза формування зерна – молочної стиглості. Обробка 27.06 | | | | | |
| Стебла | 1,2 | 0,7 | 0,4 | 0,2 | н |
| Колоски | 2,0 | 1,1 | 0,6 | 0,3 | н |
| Фаза молочно-воскової стиглості. Обробка 7.07 | | | | | |
| Стебла | 3,3 | 1,8 | 1,0 | 0,4 | 0,2 |
| Колоски | 6,3 | 3,5 | 2,0 | 0,7 | 0,5 |

Примітка: * - в урожаї солома і зерно; н – не виявлено на межі визначення (0,01 мг/кг) методами тонкошарової і газорідної хроматографії.

Таблиця 6 - Швидкість детоксикації фіпронілу в рослинах озимої пшениці, ярого ячменю та ґрунті при застосуванні різних норм Регенту-300 (30% к.е.) в фазу колосіння-початок цвітіння.

| Об'єкт | Н.в., л/га | к, доба ⁻¹ | T ₅₀ , діб | T ₉₅ , діб | Урожай* Знайдено, мг/кг |
|----------------|----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| Лісостеп | | | | | |
| Озима пшениця | 0,07 | 0,198 | 3,5 | 15,1 | Н/0,000023 |
| Поліська-90 | 0,08 | 0,192 | 3,6 | 15,6 | Н/0,000035 |
| | 0,10 | 0,190 | 3,6 | 15,8 | Н/0,000059 |
| | Ґрунт, 0-10 см | 0,07 | 0,038 | 18,2 | 78,8 |
| Ґрунт, 0-10 см | 0,08 | 0,030 | 23,1 | 99,9 | 0,008/0,010 |
| | 0,10 | 0,028 | 24,7 | 107,0 | 0,015/0,019 |
| | Ярий ячмінь | 0,075 | 0,194 | 3,5 | 15,4 |
| Роланд | 0,090 | 0,188 | 3,7 | 15,9 | Н/0,000038 |
| Ґрунт, 0-10 см | 0,075 | 0,028 | 24,7 | 107,0 | 0,005/0,009 |
| | 0,090 | 0,027 | 25,6 | 111,0 | 0,006/0,018 |
| Степ | | | | | |
| Ярий ячмінь | 0,075 | 0,208 | 3,3 | 14,4 | Н/0,000017 |
| Прерія | 0,090 | 0,201 | 3,4 | 14,9 | Н/0,000017 |
| Ґрунт, 0-10 | 0,075 | 0,089 | 7,8 | 33,7 | Н/0,00035 |
| | 0,090 | 0,085 | 8,1 | 35,2 | Н/0,00071 |

*- 50-та доба після обприскування, в чисельнику - експериментальні значення, в знаменнику-розрахункові за константою швидкості розпаду. Н - не виявлено на рівні чутливості методу (межа визначення в рослинах -0,002 мг/кг, в зерні - 0,001 мг/кг, в ґрунті -0,005мг/кг).

4. Екотоксикологічне обґрунтування застосування гетероциклічних пестицидів в Україні

Для оптимізації асортименту пестицидів з урахуванням відвернення їх післядії на навколишнє середовище і людину здійснюються спроби кількісно оцінити їх екотоксикологічну небезпеку.

Розроблена в Інституті захисту рослин (В.П.Васильєв, В.М.Кавецький, Л.І.Бублик) класифікація враховує як токсиколого-гігієнічний (K_a) так і екотоксикологічні (K_b) характеристики небезпеки застосування пестицидів.

Екотоксикологічна класифікація базується на врахуванні властивостей пестицидів за показниками, які характеризують їх дію на біоту. Головним кількісним критерієм рівня небезпеки є стійкість препаратів в об'єктах навколишнього середовища, яка оцінюється періодом напіврозкладу - T_{50} . Враховуючи існуючі класифікації, пестициди за властивостями можна розділити на дві категорії: K_A - переважно характеризує небезпеку пестициду для людини за токсичною дією і за віддаленими наслідками; K_B - враховує пріоритетне значення властивостей, які обумовлюють негативну дію на природну фауну екосистеми в цілому. В кожній категорії передбачається ділення препаратів на класи: I - особливо небезпечні, II - небезпечні, III - помірно небезпечні, IV - мало небезпечні.

Інтегральну класифікацію пестицидів на основі категорій А і Б можна представити шкалою із семи ступенів небезпеки, які визначають згідно рівнянню: $C_n = (K_A + K_B) - 1$, де C_n - ступені небезпеки пестицидів; K_A і K_B - класи небезпеки по категоріях А і Б.

Досліджувані гетероциклічні пестициди мають 4 і 5 ступені небезпеки, що дозволяє віднести їх до помірно небезпечних пестицидів. Таким чином, застосовані в оптимальні строки гетероциклічні пестициди з низькими нормами витрати є малонебезпечним прийомом як для людини, так і для біоти в цілому.

Висновки

1. Доведено, що гетероциклічні пестициди за своєю будовою подібні до природних сполук, тому моніторинг в об'єктах агроєкосистем є необхідною умовою їх безпечного застосування.
2. Фізико-хімічні властивості гетероциклічних пестицидів залежать від їх полярності. Методом тонкошарової хроматографії визначено дипольні моменти ряду фунгіцидів, інсектициду фіпронілу та десиканту диквату. За величиною дипольних моментів (2,0-5,7Д) вони віднесені до малополярних пестицидів, дикват з дипольним моментом більше 6,0Д є полярною сполукою.
3. Використовуючи теорію міжмолекулярної взаємодії вибрано оптимальні умови визначення гетероциклічних пестицидів хроматографічними та вольтамперометричними методами. Малополярні пестициди екстрагують хлороформом, більш полярні слабкими розчинами кислот, очистку проводять перерозподілом в системі двох розчинників, що не змішуються. Полярні пестициди вилучають сильними розчинами кислот з подальшою очисткою методом іонообмінної хроматографії.
4. Розроблені і затверджені Держхімкомісією як офіційні методики визначення: Реглону, Корбелю, Беномілу і БМК, Регенту, суміші Метафосу, Байлетону і Тілту, Номолту і Сумілексу в рослинах, ґрунті і воді; розроблені методики визначення комплексних препаратів Вінциту, Акробату-ХОМ. Затверджені офіційно методики використовуються контрольно-токсикологічними лабораторіями МінАПК, санепідеміологічними станціями МОЗ, ветеринарними службами при контролі якості сільськогосподарської продукції.
5. За результатами моніторингу гетероциклічних пестицидів в рослинах та ґрунті в різних ґрунтово-кліматичних зонах України встановлено, що розпад пестицидів відбувається за

- експоненційною моделлю. Розраховані константи швидкості розпаду (**k**) та періоди напіврозпаду (**T₅₀**) в зернових культурах: фенпропіморфу (**k** - 0,20, **T₅₀** -3,5), триадимефону (**k** - 0,36, **T₅₀** -2,0), пропіконазолу (**k** - 0,19, **T₅₀** -3,6), фіпронілу (**k** - 0,19, **T₅₀** -3,6); в овочевих культурах: диметоморфу в помідорах (**k** - 0,04, **T₅₀** -15,0), картоплі (**k** - 0,06, **T₅₀** -11,0), огірках (**k** - 0,09, **T₅₀** -7,0), фіпронілу в картоплі (**k** - 0,10 частин за добу, **T₅₀** -6,4 діб).
6. Швидкість розпаду пестицидів залежить від їх фізико-хімічних властивостей, які характеризуються полярністю за величиною дипольних моментів; в рослинах озимої пшениці близькі за величиною дипольного моменту фунгіциди фенпропіморф ($\square = 2,92$ Д) і пропіконазол ($\square = 2,74$ Д) мають практично однакову швидкість детоксикації 0,20 і 0,19 частин за добу відповідно. Швидкість детоксикації менш полярного триадимефону ($\square = 2,0$ Д) майже вдвічі більша, ніж пропіконазолу ($\square = 2,74$ Д) і дорівнює відповідно 0,36 і 0,19 частин за добу.
 7. При застосуванні фіпронілу з нормою витрати 21-27 г/га для захисту озимої пшениці та ярого ячменю від комплексу шкідників в лісостеповій і степовій зонах України в урожаї залишків пестициду не виявлено. Швидкість його детоксикації в цих культурах практично однакова (0,19-0,20 доба⁻¹). В ґрунті лісостепової зони (сірі опідзолені ґрунти рН 6,8 з вмістом гумусу 2,2%; **I_{зон}** -0,50, ГТК- 1,2) швидкість детоксикації фіпронілу втричі менша (**k**- 0,03), ніж в Степу України (чорнозем південний малогумусний рН 7,0, вміст гумусу 3,2%; **I_{зон}** -0,55, ГТК- 0,7-0,8) (**k**-0,09). Однак на кінець вегетаційного періоду залишків фіпронілу в ґрунті в обох зонах також не виявлено.
 8. Швидкість детоксикації пестицидів залежить від сільськогосподарських культур: при застосуванні однакових норм витрат і кратності обробок швидкість детоксикації диметоморфу в огірках вдвічі більша, ніж в помідорах і становить 0,09 і 0,04 частин за добу, а **T₅₀** – 7,0 і 15,0 діб відповідно.
 9. За інтегральною класифікацією визначено ступінь небезпеки застосування гетероциклічних пестицидів, яка становить 4-5 (за 7-и бальною шкалою), що відносить їх до помірно небезпечних сполук. Застосування гетероциклічних пестицидів, які ефективні з малими нормами витрат та малотоксичні для біоти, є одним з прийомів раціонального використання хімічного захисту рослин.

Публікації результатів досліджень

1. Андрієнко Г.Г. Методи моніторингу гетероциклічних пестицидів в сільськогосподарських рослинах та ґрунті // Захист рослин. - 1999.-№ 4.-С.17-18 (Особистий внесок здобувача - 100%. Проведення експериментальних досліджень, отримання результатів, їх обґрунтування.).
2. Бублик Л.І., Андрієнко Г.Г., Шеліхов О.Г. Екотоксикологічне обґрунтування застосування фіпронілу для захисту картоплі від колорадського жука // Захист рослин.-1999.-№3.-С.17-18 (Особистий внесок здобувача - 60%. Проведення експериментальних досліджень, обґрунтування результатів експерименту.).
3. Бублик Л.І., Андрієнко Г.Г. Перспективність застосування Номолту для захисту сільськогосподарських культур від шкідників // Захист рослин.-1998.-№ 11.-С. 18-19 (Особистий внесок здобувача - 70%. Проведення експериментальних досліджень, розробка методу.).
4. Кавецкий В.Н., Андриенко Г.Г. Вольтамперометрическое определение азотсодержащих гетероциклических пестицидов в растениях почве и воде природных водоемов // Журнал аналитической химии.-1986.-Т.ХІІ.-№ 1.-С.168-170 (Особистий внесок здобувача - 50%. Теоретичне обґрунтування та проведення експериментальних досліджень.).
5. Кавецкий В.Н., Андриенко Г.Г. Определение Реглона в семенах подсолнечника // Физиология и биохимия культурных растений.-1982.-Т.14.-№ 1.-С.89-91 (Особистий

- внесок здобувача - 50%. Проведення експериментальних досліджень та їх обґрунтування.).
6. Андриєнко Г.Г. Аналіз гетероциклічних пестицидів в об'єктах агроєкосистеми // Сталий розвиток агроєкологічних систем в умовах обмеженого ресурсного забезпечення: Матеріали наук.- методичної конференції 26-29 жовтня, Київ, 1998.-С.143-145 (Особистий внесок здобувача - 100%. Проведення експериментальних досліджень, отримання результатів, їх обґрунтування.).
 7. Андриєнко Г.Г., Лесовая В.А., Чергина Е.Д. Анализ смеси метафоса, рогора, байлетона и тилта в объектах окружающей среды // Тези допов. наук.- техн. конф. "Актуальные вопросы охраны окружающей среды от антропогенного воздействия".-Севастополь.-1990.-С. 237 (Особистий внесок здобувача - 40%. Проведення експериментальних досліджень. Теоретичне обґрунтування одержаних результатів.).
 8. Кавецкий В.Н., Кочеткова М.В., Андриєнко Г.Г. Перспективы вольтамперометрии в анализе пестицидов // Симпозиум "Деградация пестицидов при комплексной защите сельскохозяйственных культур от вредных организмов". Тези допов.-Ленинград.-1990.-С. 109-111 (Особистий внесок здобувача - 40%. Проведення експериментальних досліджень.).
 9. Кавецкий В.Н., Андриєнко Г.Г. Контроль за содержанием азотсодержащих фунгицидов в объектах окружающей среды // Тези допов. наук.- техн. конф. "Актуальные вопросы охраны окружающей среды от антропогенного воздействия".-Севастополь.-1989.-С. 123 (Особистий внесок здобувача - 50%. Проведення та обґрунтування експериментальних досліджень.).
 10. Кавецкий В.Н., Андриєнко Г. Г. Определение бенонила и БМК полярографическим методом на графитовом электроде // V Всесоюзная конф. по аналит. химии орг. соед.: Тез. докл.-Москва.-1989.-С.104-105. (Особистий внесок здобувача - 50%. Проведення експериментальних досліджень, розробка методики.).
 11. Кавецкий В.Н., Бублик Л.И., Андриєнко Г.Г. Хроматополярографический метод определения пестицидов в объектах окружающей среды // Методы анализа объектов окружающей среды: Тез. докл. Всесоюзной конф., Москва, 1983.-С. 258 (Особистий внесок здобувача - 40%. Проведення експериментальних досліджень. Теоретичне обґрунтування одержаних результатів).
 12. Кавецкий В.Н., Андриєнко Г.Г. Методические указания по определению корбеля в воде, почве и растениях пшеницы методом ТСХ / Методы определения пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. М.: ВО Агропромиздат.-1992.-Т.2.-С.531-536 (Особистий внесок здобувача - 50%. Проведення експериментальних досліджень, розробка методики.).
 13. Кавецкий В.Н., Андриєнко Г.Г., Лесовая В.А. Методические указания по определению смеси метафоса, байлетона и тилта в растениях пшеницы методом тонкослойной хроматографии // Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Сб.-1995.-№ 19.-Ч.1.-С.49-53 (Особистий внесок здобувача - 40%. Проведення досліджень, розробка методики.).
 14. Кавецкий В.Н., Андриєнко Г.Г. Методические указания по определению диквата в семенах подсолнечника. – М.: ВО "Агропромиздат", 1992. - Т.2.-С.24-26. (Особистий внесок здобувача - 50%. Проведення експериментальних досліджень, розробка методики.).

Андриєнко Г.Г. Моніторинг гетероциклічних пестицидів в сільськогосподарських рослинах. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата сільськогосподарських наук за спеціальністю 03.00.16 - екологія. - Національний аграрний університет, Київ, 1999.

Підтверджена залежність фізико-хімічних властивостей гетероциклічних пестицидів, які широко застосовуються для захисту сільськогосподарських рослин від хвороб, шкідників і бур'янів, від полярності їх молекул, тобто величини дипольних моментів. Визначено дипольні моменти групи гетероциклічних пестицидів оновленого асортименту, розроблені методи їх визначення, вивчена динаміка вмісту та встановлені показники їх розпаду в рослинах та ґрунті. Показано, що основною характеристикою детоксикації пестицидів є константа швидкості розпаду. Встановлена ступінь небезпеки та дана екотоксикологічна характеристика їх застосування в різних ґрунтово-кліматичних зонах України. Доведено, що використання помірно небезпечних гетероциклічних пестицидів з малими нормами витрат є раціональним прийомом їх безпечного застосування.

Ключові слова: гетероциклічні пестициди, полярність, динаміка, моніторинг, ступінь небезпеки.

Андриенко Г.Г. Мониторинг гетероциклических пестицидов в сельскохозяйственных растениях.- Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук по специальности 03.00.16 - экология.-Национальный аграрный университет, Киев,1999.

Гетероциклические соединения один из наиболее распространенных классов биологически активных веществ, играющих значительную роль в биохимических процессах живых организмов. При применении пестицидов этого класса необходимо проведение мониторинга их в объектах окружающей среды и эколоксикологическая оценка опасности их применения.

В 1988-1998 гг. проводилось изучение физико-химических свойств гетероциклических соединений. Исследованиями подтверждена зависимость физико-химических свойств гетероциклических пестицидов, которые широко применяются для защиты сельскохозяйственных культур от болезней, вредителей и сорняков, от полярности их молекул, то есть величины дипольных моментов. Методом ТСХ определены дипольные моменты гетероциклических пестицидов обновленного ассортимента. Установлено, что гетероциклические пестициды относятся к малополярным ($\mu=2-6$ Д) и полярным ($\mu>6$ Д) соединениям. Используя величину дипольного момента, подобраны оптимальные условия экстракции, очистки, качественного и количественного их определения хроматографическими и вольтамперометрическими методами. Показано, что сочетание этих методов перспективно при анализе смеси разнополярных пестицидов, относящихся к разным классам соединений, например, смеси фунгицидов системного (диметоморф) и контактного (хлороксид меди) действия.

Используя разработанные методы определения, проведен мониторинг ряда гетероциклических пестицидов в агрофитоценозах разных почвенно-климатических зон Украины и установлены основные факторы, влияющие на скорость детоксикации пестицидов в сельскохозяйственных растениях.

Установлено, что основной характеристикой детоксикации пестицидов является константа скорости и период их полураспада. Показано, что интенсивность распада пестицидов в растениях выше, чем в почве, и зависит от физико-химических свойств пестицидов, обрабатываемой культуры и почвенно-климатических условий Лесостепи и Степи Украины.

Наличие остатков пестицидов в урожае зависит от сроков и кратности обработок.

Для оценки экологического риска применения пестицидов используется интегральная классификация, учитывающая как токсиколого-гигиенические (LD_{50}) так и эколоксикологические (k , T_{50}) показатели. Установлено, что исследуемые гетероциклические пестициды относятся к умеренно опасным соединениям 4-5 степени опасности по 7-и бальной шкале. Доказано, что использование умеренно опасных

гетероциклических пестицидов с малыми нормами расхода является рациональным приемом их безопасного применения.

Ключевые слова: гетероциклические пестициды, полярность, динамика, степень опасности.

G.G. Andrienko. Monitoring of heterocyclic pesticides in agricultural plants. - A manuscript.

A thesis for the degree of a Candidate of Agricultural sciences in Speciality 03.00.16 - Ecology. National Agricultural University of Ukraine, Kyiv, 1999.

A thesis proves the dependence of physico-chemical properties of heterocyclic pesticides widely used in agriculture for disease pest and weed control on the polarity of their molecules, that is, the values of dipolar moments. Dipolar moments were determined for a group of heterocyclic pesticides of a renovated assortment. Methods were developed for their determination. Dynamics of their content was investigated. Indices of their decomposition in soil and plant tissues were established. It was shown that the constant of decomposition velocity may serve as a basic detoxication characteristics. Safety thresholds and ecotoxicity characteristics of their use in various soil-climatic zones of Ukraine were established. It is proved that the use of moderately safe heterocyclic pesticides with low expenditure rates is an effective and safe practice.

Key words: heterocyclic pesticides, polarity, dynamics, safety degree.