

Н. В. БАЖАНОВА, В. С. ХАЧАТРЯН, Ж. А. АРУТЮНЯН

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ГЕРБИЦИДА МАЛОРАНА С ПОМОЩЬЮ ХРОМАТОГРАФИИ В ТОНКОМ СЛОЕ

Разработан метод определения остаточных количеств гербицида малорана в почве и растениях, основанный на извлечении препарата из исследуемой пробы органическим растворителем. Ярко-розовые пятна малорана обнаруживаются на пластинке после термического разложения его до ароматических аминов, диазотирования последнего нитрантом натрия и азосочетания солей, производных фенилдиазонила с 1-нафталом. Чувствительность метода 3—5 мкг в пробе.

В настоящее время широкое применение гербицидов в сельском хозяйстве позволяет почти полностью заменить ручной и механический методы борьбы химическим, весьма экономичным и оперативно осуществимым. В связи с этим возникает вопрос определения содержания, накопления и разрушения гербицидов в вегетативных органах и урожае сельскохозяйственных культур, т. е. вопрос скорости детоксикации ядохимикатов. Гербициды, проникая в ткани растений, оказывают определенное влияние на обменные процессы не только в сорняках, но и в культурных растениях.

Ассортимент гербицидов обновляется ежегодно. Поэтому своевременная разработка новых и усовершенствование действующих методов определения их остатков в различных средах имеет большое значение.

Нами разработан новый метод определения остаточных количеств малорана в некоторых почвах Армении и растительном материале (листьях, плодах, побегах, корнях).

Малоран—твердое вещество, слабо растворимое в воде (50 мг в 1 литре) и хорошо в органических растворителях (ацетоне и др.).

На растения этот препарат действует через корни и листья, поэтому в основном рекомендуется предвсходовое применение его, до появления сорняков.

Разработка метода основана на тех анализах, которые использовали в своих работах по другим пестицидам Клисенко с сотр. [1], Самосват [4], Казарина и Сабурова [2], Ладонин и Хачатрян [3].

Метод определения малорана, как и большинства производных фенилалкилмочевины, основан на извлечении препарата из исследуемой пробы одним из органических растворителей—ацетоном, н-гексаном, петролейным эфиром, хлороформом (перечисленные реактивы взаимно заменяющиеся), очистке, отгонке употребленного растворителя и хроматографировании в тонком слое окиси алюминия.

Ярко-розовые пятна малорана обнаруживаются на пластинке после

термического (150—170°C) разложения его до ароматических аминов, диазотирования последнего нитритом натрия и азосочетания солей производных фенилдиазонила с 1-нафтолом. Чувствительность метода 3—5 мкг в пробе.

Для хроматографирования берутся окись алюминия и кальций сернокислый (медицинский гипс), предварительно просеянные через нейлоновое сито. Для приготовления 8—10 пластинок необходимо смешать 50 г окиси алюминия и 5 г сернокислого кальция. Смесь помещают в колбу, добавляют 75 г воды, встряхивают 20 мин на качалке. Около 8 г массы (одна чайная ложка), покачивая, равномерно распределяют по поверхности пластинки. Стеклянные пластинки перед хроматографированием (размеры 9×12 см) тщательно моются, протираются спиртом и затем покрываются сорбционной смесью. Сушат их на воздухе при комнатной температуре и хранят в эксикаторе. В качестве камеры для хроматографирования можно использовать любой стеклянный сосуд с притертой крышкой, в том числе и эксикатор.

Подвижным растворителем служит смесь четыреххлористого углерода и диэтилового эфира (3:2).

Используются два проявляющих реактива №№ 1 и 2.

№ 1—46 мл  $H_2O$  + 4 мл  $HCl$  (уд. вес 1,19) + 1 г нитрита натрия (х. ч.);

№ 2—2,8 г  $KOH$  (х. ч.) растворяют в 50 мл  $H_2O$  и добавляют 0,1 г нафтола.

Подвижная фаза и проявляющие реактивы применяются только свежеприготовленными.

Стандартный раствор малорана готовится в гексане содержанием в 100 мкг/мл.  $R_f$  малорана в гексане—0,52.

При получении чистого препарата для стандарта технический малоран растворяется в н-гексане (до насыщения) и оставляется на 30 мин в теплой водяной бане (30—35°), затем отфильтровывается через бумажный фильтр. Фильтрат выпаривается до небольшого объема и досушивается на воздухе на часовом стекле. При испарении гексана выпадают белые кристаллы гербицида.

**Извлечение малорана из проб без предварительной очистки.**

Гексан и петрслейный эфир, как слабые неполярные растворители, не вызывают денатурацию белков и поэтому извлекают из проб с малораном только каротиноиды. Последние, поднимаясь с фронтом растворителя, при хроматографировании не мешают распределению и проявлению препарата.

Из воды (200 мл) малоран трижды экстрагируется гексаном (по 20—25 мл). Собранные экстракты выпариваются досуха.

100 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито, диаметром отверстий в 1 мм, заливаются 80 мл петролейного эфира. Пробу ставят на качалку на 2 часа, можно оставить и на ночь. Растворитель отфильтровывается через плоский фильтр, а второй раз—через безводный сернокислый натрий. Почва трижды промывается петролейным эфиром, взятым в количестве по 20—25 мл. Экстракты объединяются и выпариваются досуха.

Измельченная навеска (20—50 мг), полученная из плодов, корнеплодов, зеленых листьев, заливается гексаном до ее покрытия и встряхивается на качалке в течение 2-х часов. Навеска промывается гексаном трижды. Экстракты объединяются и испаряются досуха.

Поскольку гексан дорогостоящий растворитель, целесообразно заменить его наиболее дешевыми органическими растворителями. Для этой цели были испытаны ацетон и хлороформ. После экстракции препарата этими растворителями и их выпаривания, только нанесение малорана на хроматограмму (по 0,1 мл) можно производить в одном случае гексаном, в другом—петролейным эфиром. При хроматографировании в обоих вариантах обнаруживаются компактные, четкие пятна малорана.

**Извлечение малорана из проб с очисткой.** При работе с сильноокрашенными образцами мы пробовали производить очистку их активированным углем и концентрированной серной кислотой.

Для обесцвечивания вытяжек было использовано несколько марок активированного угля: АР-3; АГ-5; ОУ-А; ОУ-Б; БАУ. В процессе работы выяснилось, что малоран в ацетоновых, хлороформных, петролейноэфирных и гексановых вытяжек адсорбируется вместе с пигментами на угле. Таким образом, для очистки вытяжек от пигментов пользоваться активированным углем нельзя.

Была испытана концентрированная и разбавленная (50 и 25%) серная кислота, которая в разных объемах добавлялась к вытяжкам, сухому остатку с нейтрализацией и без нейтрализации. Прибавление небольших количеств концентрированной серной кислоты (5—7 мл) к сухому остатку с последующей нейтрализацией и извлечением малорана гексаном дало хорошие результаты.

Для проведения анализа с очисткой, как указано выше, берется навеска измельченной пробы. Гербицид экстрагируется одним из 4-х растворителей, оставляется на определенное время (указано выше) и фильтруется через безводный сернокислый натрий. Полученный экстракт выпаривается досуха, к сухому остатку прибавляется 5—7 мл концентрированной серной кислоты и оставляется на 30 мин. Затем добавляется 30 мл воды, проба нейтрализуется и подщелачивается 50% водным раствором едкого натра. Смесь охлаждается и трижды экстрагируется н-гексаном или петролейным эфиром. Экстракты объединяются, и растворитель отгоняется досуха.

К сухому остатку после удаления растворителя добавляется небольшими порциями (0,1) 2—3 раза петролейный эфир или гексан и весь этот объем наносится на пластинку. После того, как растворитель поднимется на 10—14 см пластинка снимается, отмечается линия фронта и оставляется на несколько минут на воздухе. Затем пластинка помещается в сушильный шкаф, где температура достигает 150—170°, на 45—60 мин. После охлаждения пластинки обрабатываются проявителями №№ 1, 2, вследствие чего малоран проявляется в виде ярко-розовых пятен.

Расчет результатов анализа ведется по формуле, предложенной Клисенко для мочевино-производных гербицидов:

$$X = \frac{A}{B}, \text{ где}$$

- X—содержание препарата в пробе в мг/кг или мг/л,
- A—количество препарата, найденное путем визуального сравнения размера и интенсивности пятен пробы и стандартного раствора в мкг,
- B—вес или объем исследуемой пробы.

Таким образом, нами предложен новый метод определения остаточных количеств малорана, основанный на извлечении препарата из исследуемой пробы одним из указанных органических растворителей, отгонке последнего и хроматографировании в тонком слое окиси алюминия. Пятна малорана обнаруживаются на пластинке после термического разложения гербицида до ароматических аминов.

Институт защиты растений  
МСХ АрмССР

Поступило 18.VI 1975 г.

Ն. Վ. ԲԱԺԱՆՈՎԱ, Վ. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ժ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

ՄԱԼՈՐԱՆԻ ՄՆԱՅՈՐԴԱՅԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՄԵԹՈԴԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ  
ՆՐԲԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻԱՅԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ա մ փ ո փ ու մ

Գյուղատնտեսության մեջ կիրառվող բազմաթիվ հերբիցիդների միջոցով հնարավոր է մոլախոտերի դեմ պայքարի ձեռքի և մեխանիկական եղանակաները փոխարինել քիմիականով: Այդ կապակցությամբ անհրաժեշտություն է դարձել հերբիցիդների քայքայման պրոցեսների ուսումնասիրումը, նրանց մնացորդների որոշումը գյուղատնտեսական կուլտուրաներում, միջավայրի պայմաններում:

Սույն հոդվածում բերվում է մալորանի մնացորդների որոշման մեթոդը հողում, ջրում և բույսերի տարբեր օրգաններում (տերև, ցողուն, արմատ, պտուղ):

Մալորանի, ինչպես և ֆենիլալկիլմիզանյութի լծանցյալների մեծ մասի որոշման մեթոդը հիմնված է ուսումնասիրվող նմուշներից օրգանական լուծիչների միջոցով պրեպարատի կորզման, էքստրակտի մաքրման, գոլորշիացման և ալյումինիումի օքսիդի նուրբ շերտում քրոմատոգրաֆիայի ենթարկելու վրա:

Մալորանի վառ-վարդագույն բծերը հայտնաբերվում են նրա թերմիկ (150—170°C) քայքայումից հետո մինչև արոմատիկ ամինները:

Մեթոդի զգայությունը նմուշում կազմում է 5 միկրոգրամ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Клисенко М. А. и др. Химический анализ микроколичеств ядохимикатов. М., 1972.
2. Казарича Е. М., Сабурова П. В. Фотоколориметрическое определение гербицида монурона в тканях растений. Методы определения фитогормонов, ингибиторов роста, дефолиантов и гербицидов. М., 1973
3. Ладонин В. Ф., Хачатрян С. М., Гальпер-Блищенко Е. М. *Агрехимия*, 3, 1973.
4. Самосват Л. С., Воинова И. В. *Вопросы питания*, 1, 1973.