

Н. В. БАЖАНОВА, Ф. А. ПАПОЯН, К. В. АВЕТИСЯН

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ БЕНОМИЛА В ПОЧВЕ, ЛИСТЬЯХ И ПЛОДАХ ТОМАТОВ

Приводятся два способа определения остатков беномила в пробе: первый—основан на извлечении препарата из исследуемой пробы одним из органических растворителей, очистке последнего и хроматографировании на готовых пластинках Sillyfol.

При втором способе беномил фиксируется на силикагелевых пластинках реакцией N-галогенирования. Чувствительность метода—1—3 мкг в пробе.

Благодаря высокой экономической эффективности химических средств защиты растений от болезней увеличивается объем производства и поставка сельскому хозяйству фунгицидов, совершенствуется ассортимент и улучшается качество препаратов. В этой связи возникает необходимость тщательного изучения последствий фунгицидов на растения, их поведения в биологической среде (растениях, почве и т. д.), необходимость разработки быстрых и точных методов определения остаточных количеств применяемых фунгицидов в различных биологических средах.

За последние годы в сельскохозяйственной практике широкое применение нашел БМК—бавистип (метилловый эфир 2-бензимидазолкарбаминоновой кислоты), являющийся не только интересным системным фунгицидом, но и полупродуктом для производства большой серии подобных препаратов, из которых наибольшее значение приобрел беномил или бенлат (N-1-бутилкарбамидобензимидазол-2-0-метилкарбамат) [1].

Беномил—кристаллическое вещество, разлагающееся при температуре плавления (т. пл. 290°), практически нерастворим в воде и большинстве органических растворителях.

Беномил токсичен для ряда сумчатых и некоторых представителей несовершенных грибов. Поэтому он широко применяется в борьбе с паршой и мучнистой росой яблонь, кокомикозом и дырчатой пятнистостью вишни, серой гнилью винограда, мучнистой росой огурцов. Помимо фунгицидного действия беномил обладает акарицидностью, применяется в виде 50% смачивающегося порошка (по действующему веществу) из расчета 0,03—0,06%; может применяться для обработки вегетирующих растений внесением в почву и обработкой семян [2, 3].

В последнее время в условиях Армянской ССР весьма успешно начали испытывать этот препарат на овощах, выращиваемых в оранжерейных условиях.

Нашими опытами подтверждено предположение о том, что беномил в почве стоек, почвенными микроорганизмами не разлагается и по профилю почвы передвигается слабо. Являясь системным фунгицидом широкого спектра действия, он при внесении через корни, по-видимому, быстро передвигается по ксилеме в верхнюю часть растения.

В водных средах и тканях растений беномил гидролизуется с отщеплением бутилкарбомоила и образованием метилового эфира бензилидазолкарбаминовой кислоты, который проявляет такое же фунгицидное действие, как и беномил [3].

Однако передвижение этого фунгицида по растению, время его детоксикации не зафиксированы, поскольку удовлетворительных методов определения его остатков почти нет.

В доступной нам литературе мы нашли описание двух методов. Один из них основан на извлечении данного препарата из пробы этилацетатом, последующем бромировании и фотометрировании [4]. На наш взгляд, этот метод весьма трудоемкий. Кроме того, применение чистого брома, весьма дефицитного реактива, с одной стороны, и вредного для здоровья, с другой, мы считаем нецелесообразным. Второй— колониальный метод, требующий дополнительной очистки, не менее трудоемкий и длительный [5]. Исходя из этого, мы попытались разработать быстрый и более легкий метод определения остатков беномила в растении и почве.

*Получение чистого препарата.* Насыщенные растворы беномила в этилацетате, бензоле или этиловом спирте помещают в теплую водяную баню (30°) до относительно полного растворения. Полученный раствор отфильтровывают, фильтрат упаривают и досушивают на часовом стекле. Беномил в этилацетате образует аморфное соединение, а в этиловом спирте и бензоле—визуально различимые кристаллы.

Стандартный раствор беномила готовится из расчета 200 мкг на мл бензола или этилового спирта.

Мы предлагаем два способа определения остаточных количеств препарата в пробе.

*1-й способ—экстракция из почвы.* 100 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито заливали 80 мл хлороформа до покрытия навески и оставляли на ночь. Растворитель отфильтровывали, почву промывали трижды хлороформом [по 20 мл]. Объединенный экстракт помещали в колбу и добавляли активированный уголь, с которым оставляли пробу на 2—4 часа в теплой бане. Можно экстракцию проводить сразу, поставив пробу на качалку на 20 мин, затем хлороформ слить, а почву залить новой порцией растворителя. Эту операцию повторить трижды. Экстракты объединить и добавить активированный уголь, затем экстракт профильтровать через безводный сернокислый натрий и выпарить до объема 0,1 мл.

*Экстракция из растений* [плоды—50 г, листья, корни—10 г, стебли—20 г]. Навеска предварительно растирается с кварцевым песком и заливается хлороформом. Экстракцию лучше проводить сразу на

аппарате для встряхивания (трижды, как указано выше), но можно оставлять и на ночь. После обесцвечивания активированным углем вытяжка пропускается через сернистый натрий и выпаривается до объема 0,1 мл.

Сильно пигментированные вытяжки приходится обесцвечивать иным способом: после выпаривания хлороформа к сухому остатку добавляется 5—7 мл концентрированной серной кислоты и оставляется на 2—4 часа (можно на ночь). Затем добавляется подщелоченная 50% NaOH вода до сильно щелочной реакции. После охлаждения препарат извлекается хлороформом [три раза по 20 мл]. Экстракты объединяются и выпариваются до объема 0,1 мл.

Далее пробы подвергаются хроматографированию. Лучшее разделение беномила происходит на готовых силиколовых пластинках Silyfol чехословацкого производства, но можно и на предварительно облученных силикагелевых [30 г силикагеля+5 г гипса+100 мл воды на 12—15 пластинок].

Испытуемый и стандартный растворы наносятся на пластинку и ставятся в камеру с подвижным растворителем. Колбочки с опытными образцами рекомендуется обмыть 2—3 раза чистым растворителем (по 0,1 мл).

Хроматографической камерой может служить любой сосуд с притертой крышкой, в которой можно одновременно поместить от одной до трех пластинок.

После испытания целого ряда растворителей в качестве подвижной фазы мы остановились на смеси бензола, уксусной кислоты и спирта. Были испытаны следующие соотношения этих растворителей: 14:1:0,5; 14:0,7:0,3; 10:1,0:0,5; 10:0,7:0,5. Из них было выбрано второе, как самое оптимальное.

Когда растворитель поднимется на 10—15 см, пластинку следует вынуть из камеры и просушить на воздухе до полного испарения растворителя и исчезновения запаха уксусной кислоты.

Пластинка опрыскивается проявляющим растворителем и ставится на 10—15 мин под ультрафиолет. В качестве проявляющего растворителя используется 1% спиртовый раствор фосфоромолибденовой кислоты.

Два компонента беномила обнаруживаются на бледно-синей пластинке в виде двух желтовато-синеватых пятен с коэффициентами распределения:  $Rf_1=0,45-0,50$ ;  $Rf_2=0,10-0,15$ . На силикагелевых пластинках эти пятна поднимаются чуть выше [ $Rf_1=0,62$ ;  $Rf_2=0,30$ ].

*2-й способ.* Беномил обнаруживается на силикагелевых пластинках реакцией N-галагенирования, предложенной Самосват [6] для определения азотсодержащих гербицидов.

Подготовка проб к хроматографированию ведется по первому способу. Подвижный растворитель тот же (в зависимости от температуры воздуха можно варьировать соотношение растворителей). После того, как вынимаются пластинки из камеры и просушиваются, их кладут в

другую камеру на 5—10 мин для насыщения хлором [хлор ковалентно соединяется с азотом]. На дно камеры наливается разбавленный перманганат [0,5%] с 50% соляной кислотой. Затем пластинки опрыскиваются проявляющим реактивом: 50 мл 1% КУ+50 мл 3% крахмала+20 мл этилового спирта. На бледно-сиреновом фоне пластинки получают компактные, четкие, фиолетовые пятна. При этом способе используются силикагелевые пластинки без предварительного облучения. Образцы, богатые крахмалом, например, клубни картофеля, лучше анализировать первым способом.

В обоих случаях количественное определение производится путем визуального сравнения интенсивности окраски и размера пятен пробы и стандартного раствора.

Результаты скорости детоксикации препарата в листьях и плодах представлены в таблице.

Данные таблицы показывают определенную закономерность в передвижении препарата из верхнего в нижний горизонты почвы. По мере уменьшения ядохимиката в первом слое почвы, во втором вплоть до 15-го дня после внесения препарата происходит его увеличение. На 20-й день количество беномила резко уменьшается, а на 25-й день почти не обнаруживается.

Следует отметить, что уже на 5-й день после внесения препарата его остаточное количество намного меньше допустимого остаточного количества [ДОК] в плодах и овощах, составляющего 5 мг/кг [7].

Таблица  
Динамика детоксикации беномила в листьях и созревших плодах томатов, выращенных в теплице, мг на кг веса

День анализа после внесения препарата	Листья	Плоды	Почва	
			0—10 см	10—20 см
5-й	X	0,33	0,16	0,1
10-й	0,6	0,2	0,15	0,2
15-й	0,23	0,1	0,15	0,5
20-й	н/о	0,1	0,07	0,04
25-й	н/о	н/о	следы	н/о

X — определен не.

н/о — не обнаружено.

Данные таблицы свидетельствуют также о том, что детоксикация препарата в листьях несколько интенсивнее, нежели в плодах. Как нам представляется, в зрелых плодах приток и отток питательных веществ сведены к минимуму, плод не растет и, следовательно, не происходит разбавления беномила; в листьях же происходит активное перемещение веществ, они увеличиваются в размере, что приводит к уменьшению содержания препарата.

В почве, как уже было отмечено, наблюдалась несколько замедленная детоксикация беномила.

Таким образом, рекомендуется весьма доступный метод для определения остаточных количеств и скорости детоксикации системного фунгицида—беномила (двумя способами), основанный на экстракции одним из органических растворителей и хроматографировании в тонком слое сорбента.

В тепличных условиях проведена апробация данного метода по выявлению остатков беномила в почве, листьях и зрелых плодах помидоров со дня внесения препарата и до полного его исчезновения.

Институт защиты растений МСХ АрмССР

Поступило 13.I 1976 г.

Ն. Վ. ԲԱԺԱՆՈՎԱ, Ֆ. Ա. ՊԱՊՈՅԱՆ, Կ. Վ. ԱՎԵՏԻՅԱՆ

ԲԵՆՈՄԻԼԻ ՄԱՅՈՐՐԱՅԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՀՈՂՈՒՄ,  
ՏԵՐԵՎՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ԼՈՒԻԿԻ ՊՏՈՒՂՆԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Առաջարկվում է բենոմիլի մնացորդների որոշման 2 սկզբունք: Առաջինը հիմնված է հետազոտվող նմուշից օրգանական լուծիչով պրեպարատի կորզման, էքստրակտի գոլորշիացման և պատրաստի «Silufol» թիթեղում հետագա քրոմատոգրաֆիայի վրա: Թիթեղի բաց-կապտավուն ֆոնում բենոմիլի կոմպոնենտները հայտնվում են 2 համապատասխան դեղնա-կապտավուն բծերի տեսքով:

Երկրորդ սկզբունքի համաձայն, բենոմիլը ֆիքսվում է սիլիկագելային թիթեղի վրա, ըստ N-հալոգենացման ռեակցիայի: Բաց-դեղնավուն ֆոնի վրա հայտնվում են ֆունգիցիդի երկու կոմպոնենտները՝ մուգ-մանուշակազույն բծերի տեսքով:

Մեթոդի զգայնությունը նմուշում 1—3 միկրոգրամ է:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мельников Н. Н. Химия и технология пестицидов. М., 1974.
2. Гольшин Н. М. Фунгициды в сельском хозяйстве. М., 1970.
3. Груздьев Н. М. и др. Химическая защита растений. М., 1974.
4. Lenon-Roland L., Martens P., Meded Fac. Landbouwtenschappen Rijksuniv, 37, 2, 1972.
5. Nadov Aharanson, Ben-Aziz Abraham. J. Assoc. Offic. Anal. Chem, 36, 6, 1973.
6. Самосват Л. С., Воинова Н. В. Вопросы питания, 77, 1, 1973.
7. Pravilnik o maksimalno dopuštenin Kolicimana pesticida u ziveznim namirnicama sluzbent list SFRS broj 18 od 5, 1973. Biljna Laštita, 17, 4, 1973.