

DETERMINATION OF PLANTS GROWTH REGULATORS IN AN AGRICULTURAL PRODUCE

Aleksandrova L.G., Makarchuk Ya.V.

ВИЗНАЧЕННЯ РЕГУЛЯТОРІВ РОСТУ РОСЛИН У СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКІЙ ПРОДУКЦІЇ



**АЛЕКСАНДРОВА Л.Г.,
МАКАРЧУК Я.В.**
ДУ «Інститут медицини праці
АМН України»,
м. Київ

Ідвищення врожайності сільськогосподарських культур — зернових, бобових, овочевих та інших — відбувається завдяки використанню при їх вирощуванні певних препаратів — регуляторів росту рослин. Нині застосовуються ПЕГ 400, ПЕГ 1500, гумат натрію та амонію, гумінові кислоти (препарати Вимпел, Гумати, Гуміам, Марс-1, Марс-V, Юпітер), етиловий ефір арахідонової кислоти (препарат Імуноцитотіт), натрієві солі гібберелінових кислот (препарат Гібберсиб), комплекс N-оксид-2,6-диметилпіридину з бурштиноювою кислотою (препарат Потейтін), 2,6-диметил N-оксид-піридину (препарат Івін), аква-(N-оксид-2-метил-піридин)-марганець (II)-2хлорид (препарат Триман), біс-(N-оксид-2-метил-піридин)-цинк-2хлорид (препарат Тетран), природні фізіологічно активні речовини, мікро- та макроелементи (препарат Вермістим) та деякі інші [1].

До регуляторів росту рослин належить і препарат Гарт, який

є сумішшю препаратів Триман та Тетран у співвідношенні складових 1+1 і призначений для використання у сільському господарстві для передпосівної обробки насіння з нормою витрати 25-100 мл/т і для обробки вегетуючих рослин овочевих, зернових, бобових та інших культур з нормою витрати препарату 25-100 мл/га.

Метаболізм і поведінка в об'єктах довкілля. За даними НВЦ «ЕКОТЕХНОЛОДЖІ» [2] перетворення комплексів N-оксид-2-метилпіридину з хлоридом марганцю та хлоридом цинку у ґрунті і рослинах відбувається за рахунок відокремлення Ме-йону й утворення N-оксид-2-метилпіридину. У подальшому під дією фізичних факторів і ферментних систем рослин або мікроорганізмів відбувається процес відновлення N-оксид-2-метилпіридину до 2-метилпіридину з подальшим окисненням метильної групи до карбоксильної й утворенням амідоспирту та карбоксіамідної кислоти.

Є дані про те, що радіоактивний C^{14} -івін (який є близьким за структурою до триману), яким було оброблено рослини кукурудзи, на шосту годину спостереження реєструвався у тканинах наземної частини рослин на рівні 76%, а у тканинах коренів кукурудзи — 89%. На 3 добу рівень радіоактивності івіну у наземній частині рослин становив 16%, а у коренях — 26%. Інтенсивність розкладу івіну залежала від його концентрації. За допомогою радіоавтографії було виявлено продукт розпаду 2,6-диметилпіридину. У ґрунті івін швидко деградує: на 4 добу виявлялося до 12% івіну, на 10-5%, на 30 — не виявлявся зовсім [2].

Мета роботи. Розробити методики визначення залишкових кількостей препарату Гарт у зернових (пшениця, ячмінь), бобових (соя-боби, соєва олія), ріпаку (насіння, олія), соняшнику (насіння, олія), кукурудзі (зерно, олія), овочевих (огірки, томати, перець), зернах гороху, цукровому буряку і визначити після застосування препарату Гарт його залишкові кількості у сільськогосподарській продукції.

Матеріали та методи дослідження. При розробці методів було використано хімічно чисті речовини тетрану і триману.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЙ ПРОДУКЦИИ

Александрова Л.Г., Макачук Я.В.

В статье представлены результаты разработки методики количественного определения N-оксид-2-метилпиридина — продукта гидролиза Тетрана и Тримана — действующих веществ регулятора роста растений препарата Гарт в сельскохозяйственной продукции с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии, а также результаты определения остаточных количеств N-оксид-2-метилпиридина в сельскохозяйственной продукции после применения препарата Гарт.

DETERMINATION OF PLANTS GROWTH REGULATORS IN AN AGRICULTURAL PRODUCE

Aleksandrova L.G., Makarchuk Ya.V.

The results of development of quantitative determination methods N-oxide -2-methylpyridine — product of Tetranum and Trimanum hydrolysis — operating matters of plants growth regulator of preparation Gart in an agricultural produce with the use of high-efficiency liquid chromatography method, and also results of determining the remaining amounts of

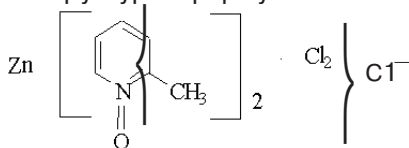
N-oxide-2-methylpyridine in an agricultural produce after application of preparation Gart in the article are presented.

Тетран, 99,3%

(НВЦ «ЕКОТЕХНОЛОДЖІ»).

Хімічна назва: біс-(N-оксид-2-метилпіридин)-цинк-(II)-хлорид.

Структурна формула:



$C_{12}H_{14}N_2O_2ZnCl_2$. Молекулярна маса 354,53.

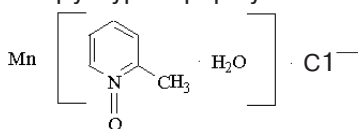
Тетран — це кристалічний порошок білого кольору зі слабким специфічним запахом. Температура плавлення 140-150°C. Щільність при 20°C і тиску 760 мм рт. ст становить 0,5-0,56 г/см³. Нелеткий. Розчинність (г/л): у воді — 250 (20°C), у метанолі — 1, важко розчинний в ацетоні, не розчинний в ефірі, бензолі, хлороформі. Стійкий у кислих і нейтральних розчинах з рН 1-7 і розкладається при рН 7,5-10, утворюючи гідроксид цинку і N-оксид-2-метилпіридин.

Триман, 99,5 %

(НВЦ «ЕКОТЕХНОЛОДЖІ»).

Хімічна назва: аква (N-оксид-2-метилпіридин) марганець II/-2хлорид.

Структурна формула:

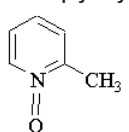


Молекулярна маса 252,8. $C_6H_6NOMnCl_2$.

Триман — це кристалічний порошок світло-рожевого або сірого кольору зі слабким специфічним запахом. За температури вище 150°C розкладається. Щільність при 20°C і тиску 760 мм рт. ст. становить 0,48-0,54 г/см³. Нелеткий. Розчинність (г/л): у воді — 550 (20°C), у метанолі — 5, в етанолі — 0,1, важко розчинний в ацетоні, пропанолі, нерозчинний в ефірі, бензолі, хлороформі. Стійкий у кислих і нейтральних розчинах з рН 1-7 і розкладається при рН 7,5-10, утворюючи гідроксид марганцю і N-оксид-2-метилпіридин.

N-оксид-2-метилпіридин, 99,9%. (ф. «ЕКОТЕХНОЛОДЖІ»).

Структурна формула:



Молекулярна маса 109,128. N-оксид-2-метилпіридин — це дрібний, кристалічний порошок, дуже гігроскопічний.

Добре розчинний у воді, метанолі, етанолі, ацетоні, хлороформі. Не розчиняється у бензолі, ефірі, етилацетаті, н-гексані.

В основу розробки методик кількісного визначення N-оксид-2-метилпіридину було покладено метод високоефективної рідинної хроматографії з використанням рідинного хроматографа ф. «Перкін Елмер» модель 785 з УФ-детектором, з комп'ютерною програмою «Турбохром».

Для аналізу проби після застосування препарату Гарт було надано такі види сільськогосподарської продукції: пшениця-рослини в день обробки через 1 годину (0), через 1, 5, 20, 30 діб, зерно — через 67 діб; ячмінь-зерно через 85 діб; горох і рапс — рослини-0, через 1, 12, 30 діб, зерно гороху і насіння ріпаку — 65 діб, ріпакова олія — 65 діб; соняшник і кукурудза — рослини-0, через 1, 15, 30 діб, насіння соняшника і зерно кукурудзи, соняшникова і кукурудзяна олії — 75 діб; цукровий буряк-рослини-0, через 1, 10, 30, 61 добу, коренеплоди — 87 діб; томати, огірки і солодкий перець-0, через 1, 3, 7 діб.

Результати досліджень.

Зважаючи на те, що основним продуктом гідролізу тетрану і триману — діючих речовин пре-

парату Гарт — є N-оксид-2-метилпіридин, наша увага була зосереджена на пошуку оптимальних і ефективних умов кількісного визначення N-оксид-2-метилпіридину у зерні хлібних культур — пшениці та ячменю, зерні й олії кукурудзи, бобах та олії сої, насінні й олії ріпаку, насінні та олії соняшнику, у помідорах, огірках, перці та цукровому буряку.

Досліджено різні умови вилучення тетрану і триману з досліджуваного середовища з використанням органічних і неорганічних розчинників, тривалість екстрагування, умови і тривалість лужного гідролізу тетрану і триману до утворення N-оксид-2-метилпіридину і подальше його вилучення з розчинної реакційної суміші, а також досліджено умови концентрування розчину, який містить N-оксид-2-метилпіридин, умови зберігання й подальшого аналізу сухого залишку з використанням високоефективної рідинної хроматографії.

Оптимальні умови хроматографування встановлено такі: хроматограф рідинний «Перкін Елмер» модель 785, з УФ-детектором з робочою довжиною хвилі 254 нм; колонка хроматографічна сталева довжиною 220 мм і внутрішнім діаметром 4,6 мм, заповнена Сферисорбом С18 з зернінням 5 мкм; температура

Таблиця 1

Діапазон вимірювання масових часток і масових концентрацій, сумарна похибка і нормативи оперативного контролю над вмістом N-оксид-2-метилпіридину у сільськогосподарській продукції після використання препарату Гарт

Сільсько-господарська культура	Діапазон вимірювання масових часток, масових концентрацій N-оксид-2-метилпіридину, мг/кг	Сумарна похибка вимірювання, δ, %. P=0.95	Нормативи оперативного контролю	
			Збіжність, d. % (n=2, P=0,95)	Похибка вимірювання, К, %
Зерно хлібних злаків	0,01-0,1	20	15	10
Кукурудза зерно	0,04-0,5	16	12	10
Соняшник насіння	0,08-1,0	15,7	10	10
Ріпак насіння	0,08-1,0	16	10	10
Соя боби	0,05-1,0	18	13	10
Горох зерно	0,02-0,5	20	10	10
Томати	0,002-0,1	20	27	15
Перець	0,005-0,1	19	14	15
Огірки	0,004-0,1	17	26	15
Цукровий буряк	0,04-1,0	16	12	10
Кукурудзяна олія	0,02-0,5	20	14	10
Ріпакова олія	0,02-0,5	16	12	16
Соева олія	0,02-0,1	19	14	10
Соняшникова олія	0,02-0,2	20	23	10

термостата колонки 20°C ; рухома фаза — суміш ацетонітрилу з бідистильованою водою (50+50, об+об), об'єм розчину, що хроматографують, 20 мкл. Встановлено межу детектування N-оксид-2-метилпіридину. Отримані оптимальні умови визначення N-оксид-2-метилпіридину покладено в основу методик його кількісного вимірювання.

Таким чином, методика базується на вилученні тетрану і триману з об'єкту екстракційною сумішшю (бідистильована вода + ацетонітрил), проведенні лужного гідролізу та екстракції хлороформом продукту гідролізу — N-оксид-2-метилпіридину, концентруванні розчину, отриманні сухого залишку і подальшому визначенні за допомогою методу високоефективної рідинної хроматографії з використанням УФ-детектора.

При дослідженні олії пробу 10 г розчиняють у 50 мл (ріпакова,

соева олія) і 100 мл (соняшникова, кукурудзяна олія) гексану, додають дистильовану воду і ацетонітрил і струшують суміш протягом 90 хв. При дослідженні цукрового буряку до подрібненої проби 40 г додають 80 мл екстракційної суміші й екстрагують струшуванням 90 хв; до змеленої проби (10 г) зерна пшениці (ячменю) додають 65 мл екстракційної суміші й екстрагують струшуванням 60 хв. Тривалість екстракції струшуванням 60 хв. була також ефективною після додавання 100 мл екстракційної суміші до проби — 10 г насіння ріпаку, насіння соняшнику, зерна кукурудзи, бобів сої, перцю; 20 г зерна гороху; 25 г томатів і огірків. Далі встановлюють лужний гідроліз.

Встановлено такі застереження при виконанні аналізу:

□ всі операції з підключенням розчином необхідно виконувати без перерви, тобто після утворення рН 8-9 одразу екстрагують N-оксид-2-метилпіридин хлороформом, струшуючи розчин 3 хв.;

□ при концентруванні хлороформного розчину спочатку на ротаційному випарнику при температурі не вище 30°C до об'єму приблизно 0,5-1,0 мл, а потім при кімнатній температурі у потоці азоту (або сухого повітря) до утворення сухого залишку — потік азоту треба одразу перервати (якщо цього не зробити, втрати N-оксид-2-метилпіридину можуть сягнути 90%);

□ сухий залишок необхідно проаналізувати не пізніше ніж за 5 годин після його утворення й зберігання при температурі від 4 до 8°C;

□ при підготовці до хроматографування сухий залишок

розчиняють у рухомій фазі (ацетонітрил + бідистильована вода) і витримують її над сухим залишком не менше 30 хвилин.

До розроблених методик було розраховано за допомогою комп'ютерної програми сумарну похибку вимірювання N-оксид-2-метилпіридину і нормативи оперативного контролю, які наведено у табл. 1.

За допомогою розроблених методик було досліджено залишкову кількість N-оксид-2-метилпіридину у представлених на аналіз зразках сільськогосподарської продукції після застосування препарату Гарт, в.р. (табл. 2).

Висновки

Розроблені методики визначення N-оксид-2-метилпіридину — продукту гідролізу діючих речовин препарату Гарт — тетрану і триману у сільськогосподарських культурах (зернових, бобових, овочевих) було затверджено в установленому порядку. Результати визначення залишкових кількостей N-оксид-2-метилпіридину після застосування препарату Гарт було використано при обговоренні матеріалів, поданих до Комісії з питань гігієнічного нормування пестицидів і агрохімікатів Комітету з питань гігієнічного регламентування МОЗ України, й ухвалено рішення про те, що МДР тетрану і триману у досліджених культурах не потребує (контроль над вмістом N-оксид-2-метилпіридину методом ВЕРХ, межа визначення у зерні хлібних злаків — 0,01 мг/кг, у зерні кукурудзи і цукровому буряку — по 0,04 мг/кг, у насінні соняшнику і насінні ріпаку — по 0,08 мг/кг, сої (боби) — 0,05 мг/кг, гороху (зерно), кукурудзяній, ріпаковій, соєвій, соняшниковій оліях — по 0,02 мг/кг, томатах — 0,002 мг/кг, огірках — 0,004 мг/кг, перці — 0,005 мг/кг).

ЛІТЕРАТУРА

1. Перелік пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні. Спеціальний випуск журналу «Пропозиція». — Київ: Юнівест Медіа, 2008. — 448 с.

2. Отчет о НИР «Обоснование гигиенических регламентов безопасного применения регулятора роста растений Гарт, в.р. (д.в.-Триман, 10 г/л + Тет ран, 10 г/л) производства ООО «Виктория» (Украина) (заявитель — НВЦ «ЭКОТЕХНОЛОДЖИ») на пшенице, ячмене, сое, рапсе, горохе, подсолнечнике, кукурузе, сахарной свекле, томатах, огурцах и перце». — Институт медицины труда АМН Украины, 2007 г.

Надійшла до редакції 14.09.2010.

Вміст N-оксид-2-метилпіридину у сільськогосподарських культурах після обробки рослин препаратом Гарт, в.р.

Культура	Термін після обробки	Об'єкт дослідження	N-оксид-2-метилпіридин, мг/кг
Пшениця	0	Рослини	0,067 ± 0,014
	1	"-	0,012 ± 0,0025
	5; 20; 30; 67	зерно	H/в; H/в; H/в
Ячмінь	85	зерно	н/о
Соя	0	Рослини	0,065 ± 0,015
	1	"-	0,017 ± 0,002
	12; 30; 65	боби, олія	H/в; H/в; H/в, H/в
Горох	0	Рослини	0,045 ± 0,010
	1	"-	0,011 ± 0,003
	12; 30; 65	боби	H/в; H/в; H/в
Ріпак	0	Рослини	0,055 ± 0,015
	1	"-	0,014 ± 0,002
	12; 30; 65	насіння, олія	H/в; H/в; H/в, H/в
Соняшник	0	Рослини	0,037 ± 0,012
	1	"-	0,007 ± 0,0013
	15; 30; 75	насіння, олія	H/в; H/в; H/в, H/в
Кукурудза	0	Рослини	0,037 ± 0,012
	1; 15; 30; 75	"-	H/в; H/в; H/в
		зерно, олія	H/в, H/в
Цукровий буряк	0	Рослини	0,043 ± 0,011
	1	"-	0,007 ± 0,0015
	10; 30; 61; 87	"-	H/в; H/в; H/в
		коренеплоди	H/в
Томати	0; 1; 3; 7	Рослини плоди	0,019 ± 0,005; H/в; H/в; H/в
Огірки	0; 1; 3; 7	Рослини плоди	0,017 ± 0,005; H/в; H/в; H/в
Перець	0	Рослини	0,042
	1	"-	0,012
	3; 7	плоди	H/в; H/в

Примітка: H/в — не визначено, тобто менше межі кількісного визначення N-оксид-2-метилпіридину.