

К. А. ГАР, Н. Н. МЕЛЬНИКОВ, Я. А. МАНДЕЛЬБАУМ,
В. И. ЧЕРНЕЦОВА и К. Д. ШВЕЦОВА-ШИЛОВСКАЯ

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МЕЧЕНЫХ АТОМОВ К ИЗУЧЕНИЮ СТАБИЛЬНОСТИ ДУСТОВ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ИНСЕКТИЦИДОВ

(Представлено академиком С. Я. Вольфовичем 30 XI 1953)

Фосфорорганические инсектициды и, в частности, диэтил-4-нитрофенилтиофосфат — действующее начало препарата НИУИФ-100 (тиофос) — являются высокоэффективными препаратами для борьбы с разнообразными видами вредителей сельскохозяйственных культур. Особенностью этих препаратов является быстрое прекращение их токсического действия на вредителей.

В данной работе рассматривается вопрос о влиянии внешних факторов на стабильность токсических свойств дустов диэтил-4-нитрофенилтиофосфата, имеющий большое практическое значение, так как это влияние определяет сроки повторных обработок. Знание количеств препарата, оставшегося на растениях в различные сроки после обработки, имеет значение также и с точки зрения безопасности употребления обработанных растений в пищу. Решение этого вопроса прямым методом химического анализа представляет значительные трудности. По данным П. В. Попова (1), 1% дуст НИУИФ-100 при хранении в тонком слое в лаборатории теряет около 60% токсичности за первые сутки и сохраняет 17% токсичности в течение 30 суток. Наблюдения автора показывают, что при распылении 1% дуста с самолета в условиях Краснодарского края распыленный дуст теряет свою токсичность против вредного клопа черепашки почти полностью уже за одни сутки.

Для изучения этого вопроса Я. А. Мандельбаумом и К. Д. Швецовой-Шиловской под руководством Н. Н. Мельникова были изготовлены два фосфорорганических инсектицида, меченные при помощи радиоизотопа фосфора P^{32} (в нескольких опытах осуществлялся синтез инсектицидов, меченных S^{35}).

Основному изучению был подвергнут диэтил-4-нитрофенилтиофосфат (d_4^{20} 1,2704, n_D^{20} 1,5374, т. пл. 6° , т. кип. $115-117^\circ/0,03$ мм рт. ст.) и этил-4,4'-динитродифенилтиофосфат (кристаллический продукт с т. пл. 125°). При синтезе указанных соединений был получен ряд промежуточных соединений, меченных фосфором и серой. Дальнейшее изучение указанных соединений было осуществлено в токсикологической лаборатории.

Для изучения влияния температуры 1% дусты изучаемых соединений распыливались на маленькие стеклянные чашечки (размером $d = 15$ мм, $h = 8$ мм, с пришлифованными краями) из расчета покрытия поверхности около $0,1$ мг/см² дуста. Чашечки помещались в темные термостаты с температурой 16, 23 и 45° . Периодически производилось измерение количества оставшегося препарата по интенсивности излучения с поправкой на распад.

В результате были получены данные о количествах инсектисида или нелетучих продуктов разложения его, содержащих фосфор. Уменьшение количества фосфора (с учетом распада) могло быть отнесено в этом случае только за счет испарения изучаемых соединений или продуктов их разложения.

Как видно из рис. 1, потеря фосфора из 1% дуста диэтил-4-нитрофенилтиофосфата (препарат НИУИФ-100) идет значительно быстрее, чем из 1% дуста этил-4,4'-динитродифенилтиофосфата.

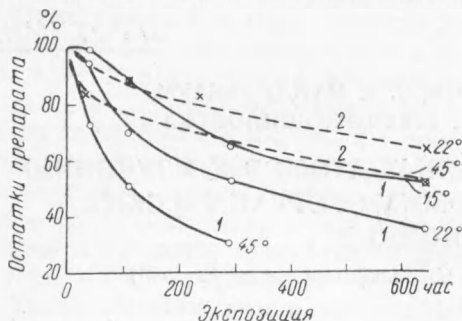


Рис. 1. Скорость потери фосфора из дуста при распылении его тонким слоем при разной температуре. 1 — 1% дуст НИУИФ-100; 2 — 1% дуст этил-4,4'-динитродифенилтиофосфата

Это видно, в частности, из результатов опыта, в котором стеклянные чашки ($d = 30$ мм) были опылены 1% дустом препарата НИУИФ-100 (из расчета около 7 кг/га). Часть чашек хранилась в лаборатории, часть была помещена под кварцевую лампу ПРК-4 на расстоянии 25 см от лампы на 1,5 и 3 часа, и часть чашек для контроля теплового действия освещения кварцевой лампой была помещена в воздушный термостат при температуре около 40° (температура 40° была взята потому, что измерения температуры дустов под кварцевой лампой показали, что они могут нагреваться до этой температуры).

После окончания экспозиции в чашки помещались жуки амбарного долгоносика (*Calandra granaria* L.) и зерна пшеницы. Через 2 суток производился учет отмирания жуков, что и служило показателем потери токсичности дустов в различных условиях.

В связи со сказанным представляло большой интерес установить причину потери токсичности.

В следующей серии опытов были сделаны измерения по потере фосфора из 1% дуста препарата НИУИФ-100 и 3% дуста этил-4,4'-динитродифенилтиофосфата при освещении тонко распыленного дуста солнечными лучами. Методика испытаний не отличалась от прежней. Открытые чашечки подвергались экспозиции на свету. Опыт проводился в двух вариантах — освещение прямыми солнечными лучами и освещение рассеянным солнечным светом (в тени). Следует отметить, что чашечки с дустом, находившиеся на прямом солнечном свете, частично нагревались

В условиях непрерывного пребывания при температуре 45° за 100 час. потеряна половина дуста препарата НИУИФ-100, а половина дуста этил-4,4'-динитродифенилтиофосфата потеряна только за 650 час. При более низкой температуре оба соединения сохраняются значительно дольше.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что прекращение токсического действия 1% дуста препарата НИУИФ-100 в полевых условиях через 1—2 суток после распыления не может быть объяснено только испарением действующего начала.

Таблица 1

Результат изменения токсичности 1% дуста препарата НИУИФ-100 при хранении в различных условиях

исходный дуст	дуст, хранивш. в возд. термостате при 40°	Смертность долгоносика на 2-й день после опыливания в %	
		дуст, освещ. кварцевой лампой в течение	
		1,5 ч.	3 ч.
43	17	12	2

солнечными лучами, но температура поверхности в условиях прямого солнечного освещения не превышала 37°. В условиях затенения температура дустов не отличалась от температуры воздуха. Опыт проводился на открытом воздухе (25—30 VII), средняя суточная температура в это время составляла около 17°, т. е. условия опыта приближались к условиям применения дуста для борьбы с вредителями растений в природе.

На рис. 2 приведены данные о потере фосфора из дустов. Необходимо отметить, что первые 3 часа экспозиции были солнечными, затем солнце было между 22-м и 28-м часом экспозиции. Остальное время чашечки освещались рассеянным светом.

Из рис. 2 видно, что потеря фосфора из 1% дуста препарата НИУИФ-100 на прямом солнечном свете происходит очень быстро — 50% препарата потерялось приблизительно за 1,5 часа. Остальные 50% были почти полностью потеряны за 100 час.; в течение этого времени чашки всего около 6 час. освещались прямыми солнечными лучами, остальное время приходилось на освещение рассеянным светом и на ночные часы. В том случае, когда чашки освещались только рассеянным светом, потеря фосфора из препарата НИУИФ-100 происходила медленнее — около 50% препарата было потеряно за 20 час. и около 80% препарата за 100 час. Как показали соответствующие эксперименты, примерно с такой же скоростью идет потеря фосфора из остатков от опрыскивания растений эмульсиями из 30% концентрата препарата НИУИФ-100.

Потеря фосфора из дуста этил-4,4'-динитродифенилтиофосфата происходит значительно медленнее — на открытом месте, доступном солнечному свету, около 40% фосфора было потеряно за 70 час. В условиях рассеянного света за 72 часа экспозиции потерялось около 20% препарата.

Приведенные цифры в сопоставлении с данными, полученными в предыдущей серии опытов, указывают на то, что освещение дустов препаратом НИУИФ-100 и этил-4,4'-динитродифенилтиофосфата прямым солнечным светом резко повышает потерю из них фосфора. Потеря фосфора из этих дустов в условиях солнечного освещения является сложным фотохимическим процессом.

Полученные данные объясняют причину быстрой потери токсического действия дуста препарата НИУИФ-100 при применении его в условиях природы, когда распыленный дуст доступен прямым солнечным лучам.

Интересно рассчитать возможные остатки препарата НИУИФ-100 на плодах при обработке им плодовых насаждений при норме расхода дуста до 30 кг/га (или 1000 л 0,1% эмульсии из 30% концентрата, что составляет около 3 г дуста на 1 м² поверхности почвы, или 0,03 г действующего начала на 1 м²). Считая, что поверхность листьев лишь в 3 раза больше поверхности почвы (обычно поверхность листьев превосходит поверхность почвы в 5—10 раз), можно принять, что через 4 суток после распыления дуста при полном затенении от прямых солнечных лучей на 1 м² поверхности листьев остается менее 0,002 г препарата НИУИФ-100.

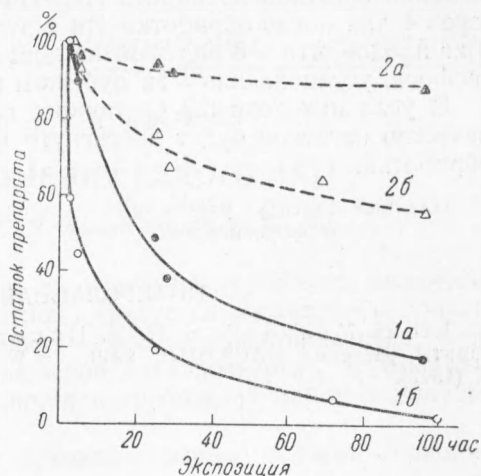


Рис. 2. Скорость потери фосфора при распылении дустов тонким слоем на свету. 1 — 1% дуст НИУИФ-100; 2 — 3% дуст этил-4,4'-динитродифенилтиофосфата. а — тень, б — солнце

Исходя из этих цифр, сделаем расчет остатков препарата и на плодах. Если принять за основу, что общая поверхность 1 кг плодов (яблок) составляет около 0,12 м², то максимальный остаток препарата НИУИФ-100 на 1 кг плодов, находившихся в тени через 4 дня после обработки, составит менее 0,25 мг. Практически остатки дустов на плодах будут всегда в 3—4 раза меньше этой цифры, так как потери составляют не менее 75%.

Из сказанного следует, что даже в самых «мягких» условиях пребывания остатков препарата НИУИФ-100 на листьях и плодах растений через 4 дня после обработки эти остатки не будут превышать 0,25 мг на 1 кг плодов, что в 8 раз меньше допускаемых норм остатков препаратов тиофоса, установленных за рубежом (2).

В условиях хотя бы частичного солнечного освещения указанное количество остатков будет достигнуто уже менее, чем через 1 сутки после обработки.

Научный институт удобрений
и инсектофунгицидов

Поступило
29 X 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Мельников, П. В. Попов, Тезисы докладов на XIX пленуме секции защиты растений ВАСХНИЛ, 1949. ² W. M. Hoskins, Agr. Chem., 4 (10), 22, 77 (1949).