

которых приведены на рис. 1. При обработке экспериментальных данных (исходных спектров) по данной модели были получены спектры мономера и димера в растворе (рис. 2). Константы равновесия мономер-димер, а также значения коэффициентов экстинкции мономеров и димеров приведены в табл. 1, 2.

Расчет концентраций мономера и димера для любых концентраций хлорсульфурона, сульфометурона и метсульфурона в исследуемом диапазоне $[C]_0$ проводили по формулам

$$[M] = \frac{1}{4k_R} (\sqrt{1+8k_R[C]_0} - 1),$$

$$[D] = \frac{1}{2} ([C]_0 - [M]).$$

Среднеквадратичная ошибка отклонения экспериментальных данных от теоретических по оптической плотности составляет около 0,5% (точность прибора и разбавления растворов).

Таким образом, в данной работе было показано, что молекулы хлорсульфурона, сульфометурона и метсульфурона в растворе с концентрацией от 10^{-5} до 10^{-4} г/мл существуют в основном в виде мономеров и димеров. Предложен метод определения константы равновесия мономер-димер, который позволяет определить процентное содержание вещества в растворе в моно- и димерной форме. Полученные результаты необходимо учитывать при исследовании процессов трансформации сульфонилмочевин с помощью метода спектрофотометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К л е п и к о в Н. П., С о к о л о в С. Н. Анализ и планирование экспериментов методом максимума правдоподобия. - М.: Наука, 1964. - 178 с.
2. Р е н т г е н о с т р у к т у р н о е исследование строения перспективного гербицида хлорсульфурона/Д.С.Юфит, А.С.Вязгин, Н.П.Акимова, В.И.Сорокин, В.К.Проманенков, В.Н.Дрозд//Известия ТСХА. - 1986. - № 5. - С.170-173.
3. С а в и н Ю. И., Х а л и к о в И. С. Химия сульфонилмочевин и поведение их в окружающей среде. - Обзорная информация ВНИИТИ-МЦ, 1989. - 32 с.

ТРАНСФОРМАЦИИ ХЛОРСУЛЬФУРОНА В ВОДЕ

Ю.И.САВИН, И.С.ХАЛИКОВ, В.Д.ПОПЕШКОВ

1. Введение

При оценке степени экологической опасности химических веществ необходимо не только учитывать их токсичность и концентрации, но

и знать пути и скорости их трансформации в объектах окружающей среды. Интерес к изучению кинетических аспектов поведения загрязняющих веществ в природных средах в настоящее время значительно возрос. Физико-химические параметры (константы скорости процессов, период полураспада, квантовый выход и т.д.), получаемые экспериментальным путем, используются для создания физико-математических моделей миграции и трансформации загрязняющих веществ в природных средах с целью прогнозирования поведения их в окружающей среде, проведения экологической экспертизы и разработки методов расследования причин эколого-токсикологических ситуаций.

В последнее время в результате поиска новых гербицидов среди производных сульфонилмочевин были найдены высокоэффективные соединения, которые широко внедряются в сельскохозяйственную практику. Одним из представителей этих соединений является хлорсульфурон.

Хлорсульфурон (2-хлор- N - [(4-метил-6-метокси-1,3,5-триазин-2-ил) аминокарбонил] бензолсульфонамид), впервые синтезированный в США /2/, является активным ингредиентом гербицида ДРХ-4189 ("Т-лин") и применяется для борьбы с сорняками в посевах пшеницы, ячменя, ржи, овса и льна. В дозах 7-40 г/га он подавляет свыше 50 видов широколистных сорняков, а также некоторые виды однолетних сорных трав /1,2/. Избирательность его действия объясняется быстрой детоксикацией в тканях зерновых культур, а гербицидное действие обусловлено ингибированием деления клеток и биосинтеза липидов /1,2/. Имеются сведения о цитокининоподобной активности хлорсульфурона и проявлении им гербицидных свойств за счет создаваемого "гиперцитокинина" в растениях /1/.

Поведение хлорсульфурона в объектах окружающей среды мало изучено. По данным рекламного проспекта фирмы, разработавшей препарат, известно, что соединение гидролизует в водных растворах до нетоксичных соединений, не обладающих гербицидными свойствами. Период полураспада варьирует от 4 до 8 нед в дистиллированной и речной воде при pH от 5,5 до 7 и при температуре 20°C.

В связи с вышеказанным нами начаты работы по исследованию процессов трансформации хлорсульфурона в природных средах. В настоящей работе представлены результаты изучения кинетики трансформации хлорсульфурона в стандартной (дистиллированной) и природной воде (р.Протва).

2. Материалы и методы

Хлорсульфурон, о-хлорбензолсульфонамид и 2-амино-4-метил-6-метокси-1,3,5-триазин получены нами по методам, описанным в /3-4/.

Идентификацию полученных соединений осуществляют методами хроматографии, ИК- и УФ-спектроскопии, а также сравнением констант с литературными данными. Чистота веществ контролировалась методами ТСХ и ВЭЖХ и составляла не менее 99%.

Определение хлорсульфурона проводили непосредственно из воды на хроматографе "Mikropore-Waters" с детектором по поглощению УФ-излучения на длинах волн 230 и 254 нм (колона *Kichromob RP 18*, 4x250 мм, 5 мкм). В качестве подвижной фазы использовали смесь реагентов: ацетонитрил-вода-уксусная кислота в объемном соотношении 25:50:1 с добавлением 0,9 г натриевой соли додецилсерной кислоты на 1 л приготовленного раствора. Скорость элюирования — 1 мл/мин, время удерживания хлорсульфурона — 13 мин.

Определение о-хлорбензолсульфонамида и 2-амино-4-метил-6-метокси-1,3,5-триазина проводили на том же приборе с детектором по поглощению УФ-излучения на длинах волн 230 нм (колона *Bondapak C 18*, 3,9x300 мм, 10 мкм). В качестве подвижной фазы использовали систему растворителей: ацетонитрил-вода в объемном соотношении 1:9. Скорость элюирования — 1,1 мл/мин, время удерживания о-хлорбензолсульфонамида и 2-амино-4-метил-6-метокси-1,3,5-триазина — 17,8 и 6,8 мин соответственно.

Опыт проводили следующим образом. Пять мерных колб на 100 мл, содержащих от $1,9 \times 10^{-5}$ до $2,5 \times 10^{-5}$ г/мл хлорсульфурона в стандартной воде (рН 7, электрическое сопротивление 10 МОМ см), в воде с рН 7,5 и 5 (буфер $0,2 \text{ M } \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 0,2 \text{ M KOH}$) и речной воде (р. Протва, рН 7,1), стерилизованной кипячением в течение 3 ч и нестерилизованной, выдерживались при температуре 25°C в темноте, одна колба выдерживалась в нестерилизованной речной воде при этой же температуре на свету. Через определенные интервалы времени из колб отбирали пробы для хроматографического анализа. Концентрацию хлорсульфурона и продуктов его трансформации определяли по калибровочному графику. Калибровку проводили непосредственно перед анализом путем хроматографирования образцов с разной концентрацией в указанных выше условиях и измерения высоты соответствующих хроматографических пиков.

Константы скорости псевдопервого порядка рассчитывали с помощью регрессионного анализа экспериментальных данных по формуле

$$\ln C_t = \ln C_0 - kt;$$

где C_0 — начальная концентрация вещества; C_t — концентрация вещества в момент времени t ; k — константа скорости псевдопервого порядка.

3. Результаты и обсуждение

Результаты экспериментов по трансформации хлорсульфурона в водной среде представлены на рис. 1.

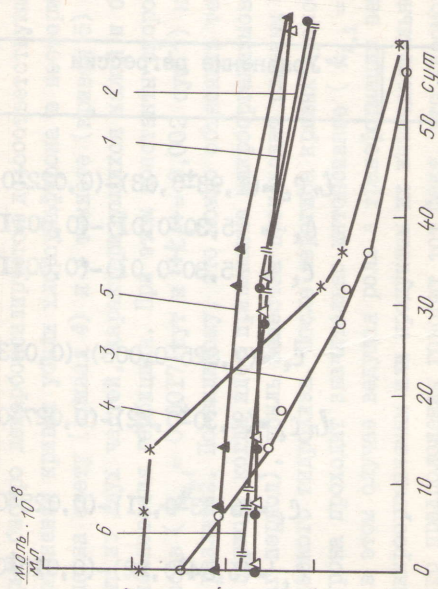


Рис. 1. Зависимость концентрации хлорсульфурона в воде от времени:

1 — вода с электрическим сопротивлением 10 МОМ см (в темноте); 2 — вода с рН 7,5 (в темноте); 3 — вода с рН 5,0 (в темноте); 4 — вода из р. Протвы (нестерилизованная, на свету); 5 — вода из р. Протвы (нестерилизованная, в темноте); 6 — вода из р. Протвы (стерилизованная, в темноте). Опыт проводился при 25°C .

Из рисунка видно, что на устойчивость хлорсульфурона в воде заметное влияние оказывает рН среды. Так, при рН 5 (кривая 3) гидролиз хлорсульфурона идет значительно быстрее, чем при рН 7 и 7,5 (кривые 1 и 2). Константы скорости гидролиза при этих значениях рН (k_1 , k_2 и k_3) составляют соответственно 0,022; 0,0002 и 0,0002 сут⁻¹, а периоды полураспада — 32, 3500 и 3500 сут (таблица). Из этих данных можно сделать вывод о том, что хлорсульфурок в нейтральной и щелочной средах устойчив по отношению к химическому гидролизу и может при соответствующих условиях накапливаться в водных объектах и приводить к отрицательному воздействию на окружающую среду. В кислых же средах гидролиз его идет довольно интенсивно, при этом в качестве одного из продуктов гидролиза был обнаружен о-хлорбензолсульфонамид. Можно было ожидать, что наряду с о-хлорбензолсульфонамидом будут образовываться и другие, неизвестные ранее, продукты гидролиза. Изменив условия хроматографирования (см. раздел 2), нам удалось обнаружить еще одно соединение, которое по времени удерживания оказалось идентичным 2-амино-4-ме-

№	Характеристика воды	k сут ⁻¹	$T_{1/2}$ сут	Уравнение регрессии
1	pH 5,0	$0,022 \pm 0,001$	32	$\ln C_t = (1,93 \pm 0,03) - (0,022 \pm 0,001) t$
2	pH 7,0	$0,0002 \pm 0,0001$	3500	$C_t = (5,30 \pm 0,01) - (0,0011 \pm 0,0004) t$
3	pH 7,5	$0,0002 \pm 0,0001$	3500	$C_t = (5,30 \pm 0,01) - (0,0011 \pm 0,0004) t$
4.1	р.Протва, нестерилизованная на свету (лаг-период)	$0,0017 \pm 0,0001$	400	$C_t = (7,825 \pm 0,008) - (0,0136 \pm 0,001) t$
4.2	То же (экспонента)	$0,027 \pm 0,005$	26	$\ln C_t = (2,30 \pm 0,22) - (0,027 \pm 0,005) t$
5	р.Протва, нестерилизованная, в темноте	$0,002 \pm 0,001$	290	$C_t = (6,33 \pm 0,11) - (0,025 \pm 0,003) t$
6	р.Протва, стерилизованная, в темноте	$0,0027 \pm 0,0002$	260	$C_t = (5,64 \pm 0,22) - (0,015 \pm 0,001) t$

тил-6-метокси-1,3,5-триазину. Эти же соединения были обнаружены в небольших количествах и при pH 7 и 7,5. По-видимому, гидролиз хлорсульфурона протекает с разрывом C-N-связей в мочевином фрагменте молекулы и образованием свободных аминов и карбоаминовых кислот, которые быстро декарбоксилируются до соответствующих аминов.

Из сравнения кривых убыва хлорсульфурона в нестерилизованной речной воде на свету (кривая 4) и в темноте (кривая 5) видно, что они состоят из двух частей, характеризующихся малой и большой скоростью исчезновения гербицида. При этом константы скорости медленных процессов ($k_{н,1} = 0,0017$ сут⁻¹ и $k_5 = 0,002$ сут⁻¹) не имеют достоятельных различий. По-видимому, это можно объяснить тем, что в начальный период, когда идет привыкание микроорганизмов к хлорсульфурону (лаг-период), убыв вещества происходит главным образом за счет химического гидролиза. После перегиба кривых трансформация хлорсульфурона проходит значительно интенсивнее ($k_{н,2} = 0,027$ сут⁻¹). Вероятно, в этом случае ведущая роль в трансформации вещества принадлежит микроорганизмам или продуктам их жизнедеятельности. В пользу этого предположения говорит тот факт, что, несмотря на достаточно высокую скорость трансформации хлорсульфурона в нестерили-

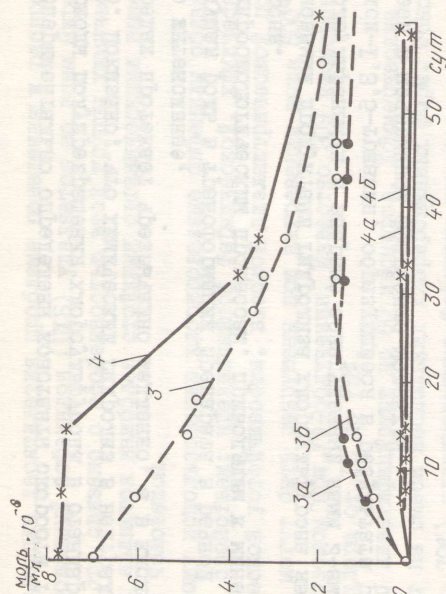


Рис. 2. Разложение хлорсульфурона и накопление продуктов его трансформации в воде с pH 5,0 (в темноте) и в речной нестерилизованной воде (р.Протва) на свету при 25°C:
3 - хлорсульфурон в воде с pH 5,0; 3а и 3б - 2-амино-4-метил-6-метокси-1,3,5-триазин и 4-хлорбензолсульфонамид при pH 5,0; 4 - хлорсульфурон в речной воде; 4а и 4б - 0-хлорбензолсульфонамид и 2-амино-4-метил-6-метокси-1,3,5-триазин в речной воде (кривые 3,4 соответствуют кривым 3,4 на рис. 1)

лизированной речной воде на свету, концентрация образующихся продуктов (о-хлорбензолсульфонамида и 2-амино-4-метил-6-метокси-1,3,5-триазина) в 10 раз меньше, чем концентрация этих же веществ при pH 5, что связано, по-видимому, с дальнейшим превращением их микроорганизмами до CO_2 , NH_3 и других низкомолекулярных соединений (рис. 2). Кроме этого, в результате образования аммиака значительное pH раствора в речной нестерилизованной воде на свету изменялось за время наблюдения от 7,1 до 10,8, в то время как в темноте оно изменялось гораздо слабее (от 7,1 до 7,5).

Кривая 6 (рис. 1) изменения концентрации хлорсульфурона в речной стерилизованной воде в темноте, как и кривые 1, 2 и 5, имеет перегиб, что, по-видимому, связано с потерей стерильности раствора в течение длительного эксперимента.

Следует отметить, что на активность микроорганизмов сильное влияние оказывает свет видимого диапазона длин волн. Поэтому длительность лаг-периода на свету значительно меньше, чем в темноте. Однако для подтверждения этих данных требуются дополнительные микробиологические исследования.

4. Выводы

1. Экспериментально определены константы скорости трансформации и периоды полупревращения хлорсульфурона в стандартной и речной воде. Показано, что химический гидролиз в нейтральных и щелочных средах протекает чрезвычайно медленно, а в кислых идет значительно интенсивнее.

2. Ведущая роль в трансформации препарата в речной воде принадлежит микробиологическим процессам, приводящим к минерализации хлорсульфурона.

3. Основными продуктами гидролиза хлорсульфурона являются о-хлорбензолсульфонамид и впервые обнаруженный нами 2-амино-4-метил-6-метокси-1,3,5-триазин, образующиеся в результате разрыва C-N связей в мочевином фрагменте молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б а с а к о в Ю. А. Новые гербициды и регуляторы роста растений // ВХО им. Д. И. Менделеева. - 1985. - Т. 29. - № 3. - С. 22-39.
2. Leuitt G., Floeg H.L., Weigel R.C., Fitzgerald J.D. 2-Chloro-*ro-N*-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)aminocarbonyl

benzensulfonamide, a new Herbicide. - J. Agr. Food. Chem., 1981, vol. 29, p. 416-418.

3. Meerwein H., Dittmar G. Verfahren zur Herstellung aromatischen Sulfonsaurechloride, eine Neue Modification der Sandmeyer'schen Reaktion. - Chem. Ber., 1957, vol. 90, № 6, p. 841-852.

4. Huffman K.R., Schaeffer F.C. N-Cyanoimides. - J. Org. Chem., 1963, vol. 28, № 7, p. 1816-1821.

ВЛИЯНИЕ СЕРГХОВСКОГО КОНДЕНСАТОРНОГО ЗАВОДА НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ГОРОДА

Ц. И. БОБОВНИКОВА, А. В. ДИЧЕВА, Е. Ф. КОВНАЦКИЙ,
М. В. КОСЯК, А. Г. РАСТРИГИНА

В последние десятилетия проблема поведения и распространения полхлорированных бифенилов (ПХБ) уделяется во всем мире большое внимание. Это связано с особенностью этой группы химических соединений: они являются наиболее стойкими органическими веществами, созданными человеком.

Широкому использованию хлорированные бифенилы обязаны своим уникальным свойствам: чрезвычайной термической, химической и микробиологической устойчивости, высокой диэлектрической постоянной и т.д. Они могут быть разрушены при нагревании выше 500°C или при окислении озоном при УФ-облучении. Известно 209 изомеров ПХБ с содержанием хлора от 18 до 75%.

Обычно идентифицируют до 60 изомеров. Коммерческие продукты ПХБ состоят из смеси нескольких хлорированных форм. Основное применение (до 70%) хлорированные бифенилы находят в электротехнической промышленности (являются идеальными жидкостями для теплоносителей, конденсаторов, смазочных и охлаждающих масел).

Широкое применение ПХБ в послевоенные годы (всего до 1980 г. было использовано 1,2 млн. т) и способность этих соединений накапливаться в биологических объектах по трофическим цепям привело к тому, что эти токсичные соединения обнаруживаются повсеместно.

В настоящее время почти во всех странах приняты законы, запрещающие или резко ограничивающие производство и применение ПХБ. Их разрешают использовать только в закрытых системах. Но некоторые