Аграрный научный журнал. 2022. № 7. С. 46–50.
Agrarian Scientific Journal. 2022;(7):46–50.

АГРОНОМИЯ

Научная статья
УДК 632.08:543.06
doi: 10.28983/asj.y2022i7pp46-50

Оценка безопасности применения средств защиты растений – производных ароматических аминов на основе мицеллярно-каталитических реакций

Ирина Вячеславовна Сергеева[1], Юлия Михайловна Мохонько[1], Юлия Михайловна Андриянова[1], Наталия Николаевна Гусакова[1], Евгения Сергеевна Сергеева[2]
[1]ФГБОУ ВО «Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова», г. Саратов, Россия
[2]ФГБОУ ВО «Саратовский государственный медицинский университет имени В.И. Разумовского», г. Саратов, Россия
e-mail: sintetic@sgau.ru

Аннотация. Изучены особенности взаимодействия ароматических альдегидов (на примере п-диметиламино-коричного альдегида) с пестицидами, производными ароматических аминов и мочевин; определены оптимальные условия проведения реакции; изучено влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) различных типов на состояние продуктов реакции; обоснован выбор типа анионного ПАВ для улучшения аналитических характеристик продуктов реакции. Также разработаны высокоэффективные способы фотометрического и тест-определения индивидуальных пестицидов, производных ароматических аминов и мочевин, на уровне долей ПДК в мицеллярных растворах ПАВ.

Ключевые слова: пестициды; поверхностно-активные вещества; раствор; реакция.
Для цитирования: Сергеева И. В., Мохонько Ю. М., Андриянова Ю. М., Гусакова Н. Н., Сергеева Е. С. Оценка безопасности применения средств защиты растений – производных ароматических аминов на основе мицеллярно-каталитических реакций // Аграрный научный журнал. 2022. № 7. С. 46–50. http://dx.doi.org/10.28983/asj.y2022i7pp46-50.

AGRONOMY

Original article

Assessment of the safety of the use of plant protection products - derivatives of aromatic amines based on micellar catalytic reactions

Irina V. Sergeeva[1], Yulia M. Mokhonko[1], Yulia M. Andriyanova[1], Natalia N. Gusakova[1], Evgenia S. Sergeeva[2]
[1]Saratov State Agrarian University named after N.I. Vavilov, Saratov, Russia
[2]Saratov State Medical University named after V.I. Razumovsky, Saratov, Russia
e-mail: sintetic@sgau.ru

Abstract. The features of the interaction of aromatic aldehydes (by the example of p- dimethylaminocinnamaldehyde) with pesticides, derivatives of aromatic amines and ureas were studied; the optimal conditions for the reaction were determined; the influence of various types of surface-active substances on the state of the reaction products was studied; the choice of the type of anionic surfactant to improve the analytical characteristics of the reaction products was justified. They are developed highly efficient methods for the photometric and test determination of individual pesticides, derivatives of aromatic amines and ureas, at the level of MAC fractions in micellar surfactant solutions.

Keywords: pesticides; surfactants; solution; reaction.
For citation: Sergeeva I. V., Mokhonko Yu. M., Andriyanova Yu. M., Gusakova N. N., Sergeeva E. S. Assessment of the safety of the use of plant protection products - derivatives of aromatic amines based on micellar catalytic reactions. Agrarnyy nauchnyy zhurnal = Agrarian Scientifi c Journal. 2022;(7): 46–50. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.28983/asj.y2022i7pp46-50.

Введение. Одним из направлений повышения качества сельскохозяйственной продукции является увеличение эффективности аналитической диагностики пестицидов, в основу строения которых положен каркас анилина и ароматических мочевин. Известно, что такие пестициды достаточно широко используются в агропромышленном комплексе в качестве фунгицидов (анилат, ботран, МБ-9057 и др., в борьбе со многими болезнями, как зерновых, так и овощных, косточковых и некоторых цветочных культур); гербицидов (гарнитан, арезин, фенурон, монурон, диурон и др., которые применяют для борьбы с сорной растительностью зерновых, зернобобовых и овощных культур); антиоксидантов (п-фенилендиамин, п-аминофенол), снижающих негативное воздействие загрязнения атмосферного воздуха в плодовых садах (уменьшается степень поражения листьев плодовых деревьев).

Однако амины и диамины, на основе которых сконструированы пестициды, даже в микроколичествах могут оказывать отрицательное воздействие на растения и другие живые организмы. Поэтому для эффективного и безопасного применения средств защиты растений, производных анилина и ароматических мочевин актуальным является обеспечение экспрессного контроля содержания действующего вещества в препарате конкретного пестицида, как при его производстве, так и непосредственно перед опрыскиванием.

Для определения пестицидов в лабораторных условиях весьма распространенными оказываются спектрофотометрические методы анализа [2, 6, 7, 8].

Нами ранее показано, что одним из перспективных направлений улучшения аналитических характеристик реакций на амины, на основе которых сконструированы пестициды, является использование ароматических альдегидов, в частности п-диметиламино-коричного альдегида в качестве фотометрических реагентов и нанореакторов на основе поверхностно-активных веществ [1, 3, 4, 5].

Целью настоящего исследования является разработка мицеллярно-каталитических реакций для определения качества некоторых средств защиты растений, производных ароматических аминов и мочевин и оценка безопасности их применения в агроценозах.

© Сергеева И. В., Мохонько Ю. М., Андриянова Ю. М., Гусакова Н. Н., Сергеева Е. С., 2022

В ходе исследований нами были решены следующие задачи: изучены особенности взаимодействия ароматических альдегидов (на примере п-диметиламино-коричного альдегида) с пестицидами; установлены оптимальные условия проведения реакций; изучено влияние мицеллярной среды на образование продуктов реакции; обоснован выбор типа ПАВ, актуальных для улучшения аналитических характеристик продуктов реакции; разработаны эффективные методики спектрофотометрического, а также тест-системы для анализа индивидуальных пестицидов на уровне долей ПДК с органическими реагентами (ароматическими альдегидами в мицеллярных растворах ПАВ); внедрены предложенные методики диагностики на реальных объектах.

Методика исследований. При выполнении исследований использовали комплекс современных аналитических методов исследования. Регистрацию электронных спектров проводили на спектрофотометре В-1100, абсорбцию на фотоэлектроколориметрах КФК-3-01.

В качестве фотометрического реагента применяли п-диметиламино-коричный альдегид (ДМАКА), молярная масса – 175,4 г/моль, содержание основного вещества – 98,5 %, пестициды, использованные в работе, приведены в табл. 1.

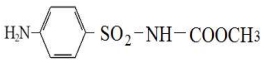
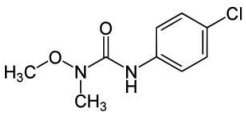
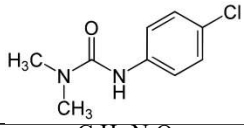
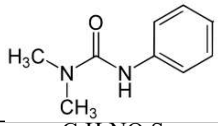
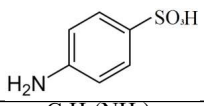
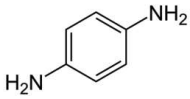
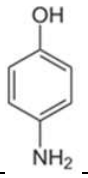
Использованные в работе поверхностно-активные вещества представляли собой моно-, ди- и тринатриевые соли додедецилового, тридецилового, тетрадецилового, гексадецилового эфиров сульфоянтарной и дисульфоянтарной кислоты, натриевую соль α-сульфомиристиновой кислоты; децил-, додецил-, тридецил-, тетрадецил-, гексадецилсульфаты натрия (анионные ПАВ), оксиэтилированный алкилфенол (неионный ПАВ), цетилпиридиний хлорид (катионный ПАВ).

Результаты исследований. В результате проведения экспериментов найдены оптимальные условия протекания аналитических реакций для исследуемых пестицидов с ДМАКА в водных средах при вариации значений pH среды (табл. 2).

В качестве примера на рис. 1 приведены электронные спектры поглощения двойных систем п-амино-бензойная кислота – ДМАКА в зависимости от кислотности среды. Выявлено, что исследуемые пестициды образуют аналитические формы, аналитическими сигналами которых является возникновение желто-оранжевой окраски, с мак-

Таблица 1

Пестициды, используемые в работе

Название препарата	Формула препарата	Mr, г/моль
МБ – 9057 4 – (аминобензолсульфанил)-метилкарбамат	$C_8H_{10}N_2O_4S$ 	230,2
Арезин, монолинурон N – метил – N – метокси – N – (4-хлорфенил) – мочевина	$C_9H_{11}ClN_2O_2$ 	214,7
Монурон, хлорфенидим	$C_9H_{11}ClN_2O$ 	189,8
Фенурон, фенидим	$C_9H_{12}N_2O$ 	163,9
Анилат	$C_6H_7NO_3S$ 	172,8
п-фенилендиамин	$C_6H_4(NH_2)_2$ 	107,9
п-аминофенол	C_6H_7NO 	108,9

© Сергеева И. В., Мохонько Ю. М., Андриянова Ю. М., Гусакова Н. Н., Сергеева Е. С., 2022

Таблица 2

Оптимальные условия проведения взаимодействий пестицид – ДМАКА и пестицид – ДМАКА – ДДС

Амин	λ_{max} продукта реакции в среде		$pH_{оптим}$	t, мин	pKa амина	Δλ	$\varepsilon_{мол}$ $a \cdot 10^4$	
	H_2O	мицеллы ДДСNa					H_2O	мицеллы ДДСNa
Анилин	520	540	3,5–4,5	15–20	4,58	20	1,50	9,90
п-аминофенол	515	540	3,7–4,9	50–60	5,50	20	0,64	4,80
п-аминобензойная кислота	530	540	2,4–3,4	3–5	2,41	10	2,80	7,40
Сульфаниловая кислота	540	550	2,7–3,5	3–5	3,12	10	1,90	6,60
п-фенилендиамин	590	630	4,0–5,0	1–2	6,08	40	3,10	10,50

симумом полосы поглощения 515–520 нм. В интервале кислотности 2,4–3,4 наблюдается полоса поглощения при λ_{max} = 530 нм, свидетельствующая об образовании аналитической формы – основания Шиффа [6, 7]. При кислотности среды менее 2,4 и в щелочной области данная полоса поглощения претерпевает гипохромный сдвиг или не фиксируется вообще.

Для определения максимального выхода продуктов реакции (основание Шиффа) исследованы изомолярные серии для систем ДМАКА – пестицид в цитратных буферных растворах при постоянстве значений pH и длины волны и вариации компонентов пестицид – ДМАКА в соотношениях 1:9; 2:8; 3:7; 4:6; 5:5; 6:4; 7:3; 8:2; 9:1. Установлено, что максимальное поглощение соответствует молярному соотношению компонентов 1:1, характерному для образования основания Шиффа.

Экспериментально установленные оптимальные условия протекания аналитических реакций для исследуемых пестицидов с ДМАКА представлены в табл. 2.

Нами было выявлено, что исследуемые пестициды образуют аналитические формы, аналитическими сигналами которых является возникновение яркой окраски, с максимумом полосы поглощения 515–540 нм, для п-фенилендиамина максимум полосы поглощения составляет 590 нм. Однако развитие аналитического сигнала протекает в течение 20–25 мин, что не позволяет считать аналитическую реакцию экспрессной.

Нами исследовано влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) различных типов – анионных, неионных и катионных на системы ДМАКА – пестицид.

В качестве примера полученных результатов на рис. 2 представлены зависимости абсорбции от длины волны системы – а-аминобензойная кислота – ДМАКА в присутствии растворов ПАВ. Анализ представленных спектров поглощения позволяет с достаточной степенью уверенности утверждать, что при концентрации а-ПАВ выше ККМ в спектрах поглощения была зарегистрирована интенсивная полоса поглощения с длиной волны 540 нм. При вариации а-ПАВ линейного и разветвленного строения наилучший результат получен для додецилсульфата натрия (ДДС), имеющего линейное строение, при pH цитратного буферного раствора 4,0 (кривая 1 в спектрах). Другие а-ПАВ приводили к уменьшению аналитического сигнала в исследуемых системах (кривые 2–4 в спектрах). В присутствии в системе растворов катионных ПАВ (цетилпиридиний хлорид) и неионных ПАВ (оксиэтилированныйалкилфенол ОП-10) полоса поглощения в области 540 нм не была зарегистрирована (кривая 5 в спектрах).

В результате проведенных исследований нами показано, что наилучший аналитический эффект оказывают анионные ПАВ линейного строения, особенно додецилсульфат натрия.

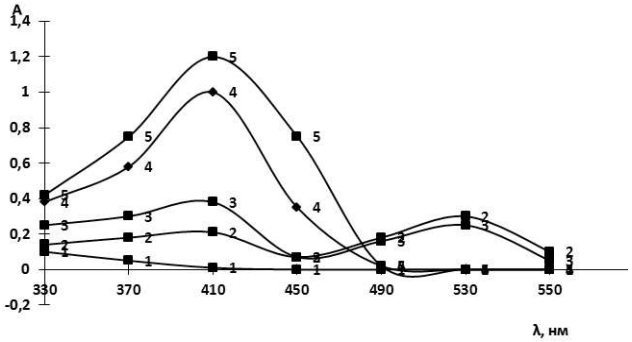


Рис. 1. Зависимость абсорбции от длины волны в системе ДМАКА – п-аминобензойная кислота – цитратные буферные растворы (pH 1,5 – 1; pH 2,4 – 2; pH 3,4 – 3; pH 5,4 – 4; pH 8,6 – 5)

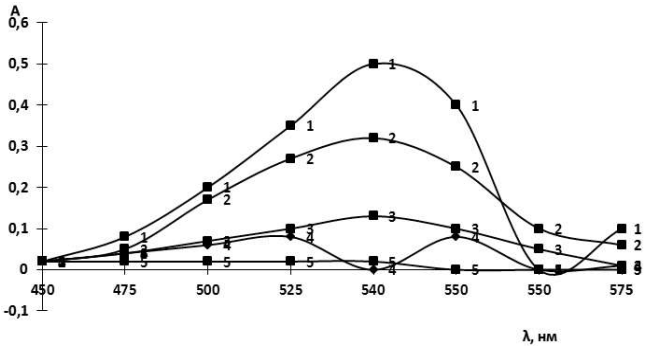


Рис. 2. Спектры поглощения системы ДМАКА – п-аминофенол – ПАВ при вариации ПАВ: 1 – додецилсульфат натрия; 2 – децилсульфат натрия 3 – тринатрияевая соль гексадецилового эфира дисульфоянтарной кислоты; 4 – динатриевая соль сульфомиристиновой кислоты; 5 – цетилпиридиний хлористый и ОП-10

© Сергеева И. В., Мохонько Ю. М., Андриянова Ю. М., Гусакова Н. Н., Сергеева Е. С., 2022

Спектрофотометрическое изучение тройных систем пестицид – ДМАКА – ДДС при вариации кислотности среды показало, что оптимальный интервал кислотности не изменяется (см. табл. 2). Вместе с тем, введение мицеллярной среды в систему приводит к мгновенному возникновению аналитических сигналов, которые не изменяются в течение 1,5–2,0 ч, в спектрах поглощения регистрируются изменения максимумов полос поглощения по сравнению с водными растворам примерно на 20–40 нм в длинноволновую область, значительно возрастает коэффициент молярного поглощения систем. Все это свидетельствует о существенном улучшении аналитических характеристик реакций и повышении экспрессности диагностики пестицидов.

В оптимальных условиях нами выявлены концентрационные границы подчинимости систем закону Бугера – Ламберта – Бераи пределы обнаружения пестицидов, которые составляют 0,003–0,005 мкг/см^3, что актуализирует их диагностику на уровне долей ПДК (табл. 3).

В качестве примера приводим методику фотометрического определения пестицида анилат (сульфаниловая кислота). Для подготовки растворов и регистрации абсорбции систем в мерные колбы объемом 25 см^3 вносят по 10 см^3 цитратного буферного раствора с pH 3,0, помещают в диапазоне 0,12–15,0 см^3 рабочего раствора сульфаниловой кислоты (концентрация 10,0 мкг/см^3). Приливают в каждую из колб 0,1 см^3 0,2%-го раствора ДМАКА и 1,0 см^3 0,1 М раствора ДДС, доводя объемы до метки буферным раствором. Диагностику оптических плотностей смесей проводят при длине волны 540 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 и 5 см относительно «холостого раствора», который включает аналогичные концентрации ДМАКА и ДДС.

Градуировочная характеристика прямолинейна в интервале определяемых содержаний 0,01–1,00 мкг/см^3 при толщине поглощающего слоя 5 см. Уравнение прямой имеет вид:

$$y = 0{,}19+1{,}9x.$$

При толщине поглощающего слоя 1 см градуировочная характеристика прямолинейна в интервале 0,25–6,00 мкг/см^3. Уравнение прямой имеет вид:

$$y = 0{,}14+0{,}32x.$$

Нами разработан тест-метод определения пестицидов, производных анилина и ароматических мочевин, по аналогии с тест-методом определения пестицидов – ароматических производных мочевины [1]. Для диагностики содержания пестицида аликвоту его раствора 2–5 см^3 помещают в склянку, для реализации гидролиза используют 1 см^3 5%-го раствора гидроксида натрия и кипячение 2–3 мин. Этим раствором необходимо смочить полоску фильтровальной бумаги, содержащую смесь ДМАКА, ДДС и цитратный буфер. Очень быстро возникает аналитический сигнал, который необходимо сравнить со шкалой компаратора, по которой и определяют концентрацию пестицида в объекте.

Заключение. В целях обеспечения безопасности применения производных ароматических аминов в агрофитоценозах разработаны методики определения микроколичеств пестицидов с органическим реагентом – диметиламинокоричный альдегид в мицеллярных средах. Выявлено, что наилучшие результаты дает использование додецилсульфата натрия, показаны оптимальные условия проведения реакций – цитратный буферный раствор в интервале кислотности 3,5–5,0; установлены диапазоны определяемых содержаний пестицидов в 2 вариантах – фотометрическим методом и в «полевых» условиях с помощью тест-систем, показана возможность определения изучаемых пестицидов на уровне долей ПДК. Это позволяет актуализировать выполнение требований техники безопасности при использовании средств защиты растений в агрофитоценозах.

Таблица 3

Диапазоны определяемых содержаний пестицидов

ППА	Концентрационные границы подчинимости закона Бугера – Ламберта – Бера, мкг/см^3
Анилин	0,01–1,00
п-аминофенол	0,05–9,00
п-аминобензойная кислота	0,05–4,00
Сульфаниловая кислота	0,01–6,00
п-фенилендиамин	0,04–0,60

© Сергеева И. В., Мохонько Ю. М., Андриянова Ю. М., Гусакова Н. Н., Сергеева Е. С., 2022

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусакова Н. Н. Ароматические альдегиды как аналитические реагенты для фотометрического определения первичных ароматических аминов в водных и мицеллярных средах (теоретические и прикладные аспекты): дис. … д-ра хим. наук. Саратов, 2002. 429 с.

2. Гусакова Н. Н., Чернова Р. К. Оптимизация фотометрического определения ароматических аминов с помощью концентрирования в мицеллярную фазу анионных поверхностно-активных веществ // Журнал аналитической химии. 2003. Т. 58. № 7. С. 706а–707.

3. Доронин С. Ю., Чернова Р. К. Экстракционное концентрирование органических аналитических форм системами на основе ПАВ // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 25. № 6. С. 94–101.

4. Доронин С. Ю., Чернова Р. К. Мицеллярная экстракция поверхностно-активными веществами – как способ концентрирования органических соединений // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 40. № 12. С. 94–102.

5. Чернова Р. К., Доронин С. Ю. Определение органических аналитов в растворах ПАВ: ионные и мицеллярные эффекты. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2017. 200 с.

6. Doronin S. Yu., Chernova R. K., Gusakova N. N. 4-dimethylaminocinnamaldehyde as a photometric reagent for primary aromatic amines // Journal of Analytical Chemistry. 2004. T. 59. No. 4. P. 335–344. doi:10.1023/B:JANC.0000022785.47370.

7. Doronin S. Yu., Chernova R. K., Gusakova N. N. Condensation of p-dimethylaminocinnamaldehyde with aniline and substituted anilines in micellar medi // Russian journal of General Chemistry. 2005. T. 75. No. 2. P. 261–267. doi:10.1007/s11176-005-0210-5.

8. Doronin S. Yu., Chernova R. K., Gusakova N. N. Analytical aspects of reactions of primary aromatic amines with p-dimethylaminocinnamic aldehyde in the presence of surfactant ions and micelles // Journal of Analytical Chemistry. 2005. T. 60. No. 5. P. 412-419. doi:10.1007/s10809-005-0111-0.

REFERENCES

1. Gusakova N. N. Aromatic aldehydes as analytical reagents for the photometric determination of primary aromatic amines in aqueous and micellar media (theoretical and applied aspects. Saratov; 2002. 429 p. (In Russ.).

2. Gusakova N. N., Chernova R. K. Optimization of the photometric determination of aromatic amines by concentrating anionic surfactants into the micellar phase. Journal of Analytical Chemistry. 2003; 58; 7: 706a–707. (In Russ.).

3. Doronin S. Yu., Chernova R. K. Extraction concentration of organic analytical forms by systems based on surfactants. Butlerov Communications. 2011; 25; 6: 94–101. (In Russ.).

4. Doronin S. Yu., Chernova R. K. Micellar extraction with surfactants as a method for concentrating organic compounds. Butlerov Communications. 2014; 40; 12: 94–102. (In Russ.).

5. Chernova R. K., Doronin S. Yu. Determination of organic analytes in surfactant solutions: ionic and micellar effects. Saratov, 2017. 200 p. (In Russ.).

6. Doronin S. Yu., Chernova R. K., Gusakova N. N. 4-dimethylaminocinnamaldehyde as a photometric reagent for primary aromatic amines. Journal of Analytical Chemistry. 2004;. 59; 4: 335–344. doi:10.1023/B:JANC.0000022785.47370.

7. Doronin S. Yu., Chernova R. K., Gusakova N. N. Condensation of p-dimethylaminocinnamaldehyde with aniline and substituted anilines in micellar medi. Russian journal of General Chemistry. 2005; 75; 2: 261–267. doi:10.1007/s11176-005-0210-5.

8. Doronin S. Yu., Chernova R. K., Gusakova N. N. Analytical aspects of reactions of primary aromatic amines with p-dimethylaminocinnamic aldehyde in the presence of surfactant ions and micelles. Journal of Analytical Chemistry. 2005; 60; 5: 412-419. doi:10.1007/s10809-005-0111-0.

Статья поступила в редакцию 20.03.2022; одобрена после рецензирования 30.03.2022; принята к публикации 01.04.2022.

The article was submitted 20.03.2022; approved after reviewing 30.03.2022; accepted for publication 01.04.2022.

© Сергеева И. В., Мохонько Ю. М., Андриянова Ю. М., Гусакова Н. Н., Сергеева Е. С., 2022