

## ZASTOSOWANIE INHIBITORÓW ROZKŁADU PESTYCYDÓW W OWADOBÓJCZYCH PREPARATACH PYLISTYCH

*Aniela Choinka, Zofia Chomicka-Balińska, Zofia Janko*

Instytut Przemysłu Organicznego

Stosowanie nośników mineralnych do preparatów pestycydowych w postaci proszków jest powszechne i znane. Nośnik jako jeden ze składników preparatów pestycydowych spełnia rolę rozcieńczalnika substancji biologicznie czynnej, a także ułatwia otrzymanie preparatu w postaci wygodnej do bezpośredniego stosowania w praktyce rolniczej. W celu podkreślenia odrębnej roli nośnika w preparacie w porównaniu z pestycydem utarło się określenie „obojętny nośnik”. Pod względem działania biologicznego aktywność nośników jest istotnie tak mała, że można ją pominąć, natomiast wzajemne oddziaływanie chemiczne komponentów w układzie nośnik-pestycyd nie można nazwać obojętnym [9]. Znane są bowiem przypadki, kiedy obecność nośnika staje się przyczyną rozkładu pestycydu, głównie w okresie magazynowania gotowych wyrobów [2, 4]. Zjawiska rozkładu występują na skutek określonych własności użytego nośnika, niezgodnych z wymaganymi warunkami stabilności pestycydu [8], takich jak:

- a) pH — powyżej pH 7 w przypadku pestycydów nietrwałych w środowisku alkalicznym lub poniżej pH 7, gdy substancja aktywna rozkłada się w środowisku kwaśnym;
- b) obecności centrów kwasowych lub zasadowych na powierzchni nośnika, określanych jako wartości  $pK_a$  lub  $pK_b$ ;
- c) zdolności higroskopijnych — w zestawieniu z pestycydami, których rozkład następuje w obecności wody.

Zgodność chemiczna układu nośnik-pestycyd nie jest jedynym kryterium doboru komponentów. Dla ustalenia optymalnego składu jakościowego określonych form użytkowych pestycydów istotne jest uwzględnienie dodatkowych czynników, a mianowicie:

- a) własności fizykochemiczne nośnika — jego zdolności sorpcyjne, rozpyłowe, zbrylające [5, 6];
- b) własności fizyczne pestycydu — ciecz, ciało stałe, krystaliczne, bezpostaciowe;
- c) stężenie pestycydu zawartego w preparacie, a także metody aplikacji gotowego produktu — bezpośrednio opylanie, oprysk zawiesiną proszku w wodzie, lub zaprawianie nasion proszkiem suchym bądź z dodatkiem wody.

Własności użytego nośnika mają również wpływ na przebieg procesu technologicznego podczas produkcji gotowych preparatów. Asortyment krajowych nośników mineralnych jest dość ubogi, dlatego dobór ich do środków ochrony roślin nie zawsze może być optymalny z punktu widzenia własności chemicznych, fizycznych i fizykochemicznych. Większość nośników charakteryzuje się dobrymi własnościami fizycznymi i fizykochemicznymi, natomiast ich cechy chemiczne bywają niekiedy niezgodne z warunkami niezbędnymi dla uzyskania stabilności pestycydu w preparatach. Prawdopodobieństwo wystąpienia zjawiska rozkładu substancji aktywnej jest większe dla tych preparatów, w których zawartość nośnika jest wyższa w porównaniu z zawartością pestycydu. W proszkach do opylania proporcja nośnik-substancja aktywna wynosi 95 : 5 i głównie w takich preparatach stwierdzano najczęściej rozkład pestycydu w warunkach przyspieszonego magazynowania. Skorygowanie niekorzystnych własności nośników jest możliwe i nad tym problemem prowadzono prace w Instytucie Przemysłu Organicznego [10]. Przedmiotem przedstawionych tu badań były preparaty zaplanowane w najbliższych latach do produkcji.

Trwałość chemiczną pojedynczych pestycydów oraz ich mieszanin oznaczano w obecności nośników mineralnych i syntetycznych. W przypadkach ujawniającego się rozkładu substancji aktywnych w próbkach, po teście skróconego magazynowania, powtarzano badania próbek z domieszką stabilizatorów rozkładu. Materiałem badawczym były preparaty zawierające:

### 1. Pestycydy

- a) N-metylokarbaminian-1-naftyłu, o nazwie handlowej karbaryl, w stężeniu ca 4%;
- b)  $\gamma$ -izomer sześciochlorocykloheksanu, o nazwie handlowej lindan, w stężeniu ca 1%;
- c) tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-3-metylo-4-nitrofenylowy, o nazwie handlowej folition, w stężeniu ca 5%;
- d) mieszanina karbarylu z lindanem w stężeniu ca 4%;
- e) mieszanina dwumetylo-dwuchloro-trójchloroetanu (metoksychlor) z lindanem w stężeniu ca 4%;

- f) fosforan 0-0-dwuetylo-0-1-(2,4-dwuchlorofenylo)-2-chlorowinyloowy, o nazwie handlowej chlorfenwinfos, w stężeniu ca 40%.

## 2. Minerale pochodzenia naturalnego

- talk (z importu),
- łupki o nazwie talk czeski (import),
- łupek chlorytowo-serycytowy,
- krzemionka naturalna (z Piotrowic),
- diatomit naturalny (z Leszczawki).

## 3. Krzemionki syntetyczne

- krzemionka wytrącana — o nazwie handlowej Arsil — produkcji krajowej;
- krzemionka wytrącana — o nazwie handlowej Ultrasil — import, oraz mieszaniny tych nośników.

Własności nośników przedstawiono w tabeli 1.

## 4. Stabilizatory rozkładu

- addukt tlenku etylenu z nonylofenolem, o nazwie handlowej Rokafenol N-8;
- mieszanina soli wapniowej kwasu alkilobenzenosulfonowego i oksyetylenowanego alkilofenolu, o nazwie handlowej Emulgator P-2;
- addukt tlenku etylenu z alkoholem oleocetylowym, o nazwie handlowej Olbrotol 18.

Tabela 1

Własności fizykochemiczne nośników

Nośnik	pH	pKa	Kąt zsypu	Zdolność hydroskopii	Zdolność sorpcji
Talk	8,7	+1,5—2,2	44°	0,9	18
Łupek fylitowy	8,5	+1,5	44°40'	1,8	20
Ziemia krzemionkowa	7,0	+4,5	45°	3,6	98
Diatomit	5,8	+3	46°40'	2,3	45
Arsil	7,0	+1,5	51°40'	3,0	130
Ultrasil	6,6	+1,5	52°	3,4	164

## SPOSÓB PRZYGOTOWANIA PRÓBEK

Pojedyncze pestycydy lub ich mieszaniny rozpuszczano w acetonie, a następnie uzyskany roztwór mieszano z nośnikami. Po odparowaniu acetonu, suchą pozostałość mielono w młyniku laboratoryjnym i tak otrzymany produkt traktowano jako gotową formę użytkową przeznaczoną do badań.

W analogiczny sposób przygotowywano próbki z dodatkiem stabilizatorów.

## METODY BADAŃ

Trwałość chemiczną pestycydów (lub ich mieszanin) wyrażano ilością (%) składnika czynnego zawartego w badanych próbkach bezpośrednio po ich przygotowaniu metodą RAT (różnicowej analizy termicznej) oraz metodami analitycznymi wg obowiązujących norm przedmiotowych. Ocenę analityczną wykonano powtórnie po składowaniu każdej próbki w cieplarni w stałej temperaturze  $54 \pm 2^\circ\text{C}$  oraz pod obciążeniem równym  $25 \text{ g/cm}^2$  w ciągu 28 dni.

## OBLICZANIE WYNIKÓW

Ocenę trwałości pestycydów metodą RAT wykonywano przy użyciu derywatografu węgierskiego typ G-425. Na podstawie uzyskanych termogramów obliczano stałe termokinetyczne (energię aktywacji [1] i rząd reakcji [3] oraz stałą szybkość reakcji rozkładu), a następnie z wartości tych wyliczano ilości nierozłożonego składnika czynnego.

Zawartość pestycydów w próbkach bezpośrednio po ich przygotowaniu, a następnie po teście składowania w warunkach wyżej opisanych oznaczano analitycznie stosując następujące metody:

- a) polarograficzna wg PN-64/C-04655 — dla lindanu (precyzja metody  $0,05\%$ );
- b) alkalicznej hydrolizy karbarylu do metyloaminy i oznaczeniu jej (po zaabsorbowaniu) wg ZN-70/MPCh/Og-3370 (precyzja  $0,2\%$ );
- c) chromatografii gazowej — dla mieszaniny karbarylu z lindanem wg ZN-76/MPCh/Og-3429 Gamametox pylisty, oraz dla mieszaniny metoksychloru z lindanem, z zastosowaniem wzorca wewnętrznego DDE;
- d) polarograficzna (po rozdziale na płytkach metodą chromatografii cienkowarstwowej) dla folitionu — rejestrując polarogram w zakresie potencjałów  $0,1-0,9$  względem nasyconej elektrody kalomelowej;
- e) spektrofotometryczna w podczerwieni — przy rejestracji widma w przedziale liczb falowych  $870-930 \text{ cm}^{-1}$  — dla chlorfenwinfosu, wg normy ZN-75/MPCh/Og-3450 Zaprawa Enolofos.

Stopień rozkładu pestycydu wyliczono z różnicy jego ilości w każdej z próbek przed i po teście magazynowania.

## WYNIKI

Wyniki badań nad wpływem dodatku stabilizatorów rozkładu na trwałość pestycydów w preparatach ujęto w tabeli 2.

Tabela 2

Trwałość pestycydów w preparatach magazynowanych w temperaturze 55°C w ciągu 28 dni

Skład preparatu	Preparat bez inhibitora		Preparat z inhibitorem		Stężenie pestycydu w preparacie
	metody analityczne	metoda drywato-graficzna	metody analityczne	metoda derywato-graficzna	
Karbaryl + talk	84	—	98	—	4
Karbaryl + łupek	73	—	92	—	4
Lindan + talk	90	—	94	—	1
Lindan + łupek	80	—	92	—	1
Karbaryl + lindan + łupek	70	—	92	—	3+1
DMDT + lindan + + krzemionka + łupek	50	40	90	86	3+0,3
Chlorofenwinfos + ziemia krzemionkowa	97	—	98	—	40
Chlorofenwinfos + Arsil	99	92	99	98	40
Chlorofenwinfos + ziemia krzemionkowa + Arsil	98	—	99	—	40
Folithion + talk + łupek	81,4	—	89,8	—	5
Folithion + talk czeski + + krzemionka	69,2	—	95,8	—	5
Folithion + łupek + + krzemionka	68,8	—	90,5	—	5
Folithion + talk franc.	86,6	—	97,5	—	5
Folithion + łupek + + diatomit	69,8	—	90,0	—	5
Folithion + łupek + + Ultrasil	88,0	—	94,3	—	5

## WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań nad zastosowaniem inhibitorów rozkładu pestycydów stwierdzono, że obecność Rokafenolu N-8 lub Emulgatora P-2 w preparatach zawierających: karbaryl, lindan, mieszaninę karbarylu z lindanem, mieszaninę metoksychloru z lindanem, oraz Olbrotolu 18 dla preparatów zawierających folithion, hamuje ich rozkład w warunkach magazynowania w ciągu 2 lat.

## LITERATURA

1. Freeman E. S., Carrol B.: J. Phys. Chem. 62, 1958, 394.
2. Hennet J.: Parasitica, vol. XVIII, 1962, 114-130.
3. Kissinger H. E.: Res. Nat. Bul. Stand 37, 4, 1956.

4. Molina M. A., Goldman A., Trademan L.: J. Agric. Food Chem., 4, 1956, 1038.
5. Neumann B.: Advances in Pharmaceutical Science N.Y. 1967.
6. Pipel N.: Chem. Process. Enging., 46, 167, 1965.
7. Welling C.: J. Amer. Chem. Soc., 72, 1950, 1164.
8. Yoffe J.: J. Agr. Food Chem., 6, 1958, 903.
9. Praca zbiorowa: Pesticide Formulations. Wade Van Volkenburg 1973.
10. Patent P. 165. — 697. z dn. 18.12.1975.

*A. Хоинка, З. Хомицка-Балиньска, З. Янко*

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНГИБИТОРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ В ПЫЛЕВИДНЫХ ПРЕПАРАТАХ

#### Резюме

Рассматриваются результаты исследований по стабильности некоторых пылевидных пестицидов в условиях складирования. Они позволили авторам выбрать несколько стабилизирующих веществ.

*A. Choinka, Z. Chomicka-Balińska, Z. Janko*

### APPLICATION OF PESTICIDE DECOMPOSITION INHIBITORS IN DUST PREPARATIONS

#### Summary

The results of investigations on the stability of some dust pesticides under the storage conditions are presented. They enabled the authors to choose several stabilizing substances.