

*Химические науки***ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИАЗОЛОВЫХ
ФУНГИЦИДОВ С ИОНАМИ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ
В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

Орлин Н.А., Голычева А.Л.

*Владимирский государственный университет
им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир,
e-mail: OrNik@mail.ru*

Постоянное антропогенное воздействие на окружающую среду приводит к накоплению в почве ионов тяжелых металлов. Среди них первые позиции занимают ионы следующих металлов: Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} . Часть этих и других ионов попадает в почву с удобрениями, часть с миграционными потоками, часть из растений, аккумулирующих ионы металлов при предпосевной обработке зерна или при опрыскивании объектов разными препаратами сельскохозяйственной химии с целью их защиты от вредителей.

В природе существует своеобразный треугольник, в пределах которого происходит перемещение ионов. Из удобрений ионы металлов поступают в почву и одновременно направляются в растения, почва обменивается ионами металлов с растениями (растения извлекают из почвы металлы и при определенных условиях, наоборот, отдают ионы металлов почве). Наряду с металлами в почве присутствуют отрицательно заряженные частицы – анионы (остатки гуминовых и других органических и минеральных кислот), а также молекулы или части молекул, входящих в состав препаратов сельскохозяйственной химии. С ними способны взаимодействовать ионы металлов и образовывать различные по составу комплексные соединения.

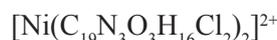
Производители, изготавливающие препараты для борьбы с болезнями сельскохозяйственных культур, как правило, не учитывают тот факт, что молекулярные формы препаратов, попадая в окружающую среду, в том числе непосредственно в почву или поглощаемые растениями, могут взаимодействовать с ионами металлов, образуя достаточно прочные комплексные группировки.

Процессы комплексообразования ионов металлов, находящихся в окружающей среде, с препаратами, выполняющими роль фунгицидов, приводят либо к полной, либо к частичной потере последними своих фунгицидных свойств. С другой стороны, образование комплексов металл-фунгицид, упрочняет молекулу фунгицида и, как результат этого, такие комплексы становятся более стойкими в условиях окружающей среды. Они способны длительное время сохраняться в почве и накапливаться в биомассе растений. К сожалению, в литера-

туре нет данных о влиянии этих комплексов на процесс нормального развития растений и на здоровье человека, потребляющего продукцию сельского хозяйства.

В результате этих предположений нами проведен ряд исследований, подтверждающий образование комплексов металл-фунгицид. В качестве комплексообразователя взят ион никеля Ni^{2+} – фунгицид дифеноконазол, который является основой фунгицидных препаратов, в частности препарата «Скор».

Молекула дифеноконазола имеет сложное строение. В ее состав входит пять химических элементов: углерод, азот, кислород, водород и хлор. Брутто формула дифеноконазола имеет вид $C_{19}N_3O_3H_{16}Cl_2$. Для выяснения, за счет каких атомов молекула дифеноконазола вступает во взаимодействие с ионом Ni^{2+} , были рассчитаны заряды на каждом атоме молекулы. Для этих целей использовали компьютерную программу Chem 3D Ultra 9.0 методом РМЗ. Расчеты показали, что наиболее отрицательные заряды сконцентрированы на атоме азота в пятичленном кольце и атоме кислорода в другом пятичленном кольце. Следовательно, эти атомы выступают донорами в образовании донорно-акцепторной связи с комплексообразователем – ионом никеля. Молекулы дифеноконазола является дидентантными лигандами и комплексное соединение может быть выражено следующей формулой:



Факт образования комплексов подтвержден изучением ИК спектров. Так, в спектрах чистого дифеноконазола и его комплекса с ионом Ni^{2+} имеются значительные различия. Только часть линий в области 1550 и 3100 см^{-1} совпадает. Эти линии соответствуют колебаниям бензольной структуры, которая при комплексообразовании не разрушается. Однако ряд других линий, достаточно интенсивных в спектрах чистого дифеноконазола либо совсем исчезает, либо получает сдвиг в спектрах комплексов. В тоже время в спектрах комплексов появляются линии, соответствующие колебаниям $Ni^{2+}-N$ и $Ni^{2+}-O$ (область 570 и 620 см^{-1} соответственно).

Молекулы дифеноконазола, попадая в поле комплексообразователя, наряду с образованием донорно-акцепторных связей $Ni^{2+}-N$ и $Ni^{2+}-O$, изменяют свою пространственную конфигурацию. В результате этого функциональные группы, обеспечивающие препарату фунгицидные свойства, либо разрушаются, либо претерпевают пространственное расположение, что приводит к потере препаратом его функционального предназначения.

Изучение степени эффективности чистых дифеноконазолов и препаратов, находящихся

ся в контакте с ионами Ni^{2+} в течение двух месяцев, позволило установить, что заком-плексованные дифеноконазолы теряют свою эффективность более чем на 50%. В тоже время обнаружено, что за этот период такой препарат гидролизуеться всего на 10%, хотя чистый дифеноконазол разрушается поч-

ти на 100%. Резонно сделать вывод, что при применении триазоловых фунгицидов необходимо учитывать факт их взаимодействия с ионами тяжелых металлов, в результате которого препарат теряет свою эффективность и увеличивает свою устойчивость в окружающей среде.

Экология и рациональное природопользование

ПОВРЕЖДЕНИЕ ЛЕСНЫХ ЭКОСИСТЕМ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЛЕСОЗАГОТОВИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКИ И ЛЕСНЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ

Скрыпников А.В., Кондрашова Е.В.,
Скворцова Т.В., Вакулин А.И.

*ФГБОУ ВПО «Воронежская государственная
лесотехническая академия», Воронеж,
e-mail: rivelenasoul@mail.ru*

Выбросы многочисленных загрязняющих веществ в результате деятельности лесозаготовительной техники и автотранспорта вызывают повреждения лесных экосистем, попадающих в зону действия лесозаготовок и лесных автомобильных дорог, приводят к накоплению токсических соединений в почвах, ухудшают их химические показатели [1]. Существенный вред экосистемам наносят земляные работы, после которых остаются участки обнаженной почвы, служащие плацдармом проникновения в сообщество новых видов, а также нарушение гидрологического режима, приводящее к распаду или сильному ослаблению древостоев.

Воздействие автомагистралей на лесное сообщество сложно воспроизвести в экспериментах или смоделировать на математических моделях, поэтому получить достоверные сведения об изменениях сообществ, испытывающих воздействие автомагистрали, возможно только при наблюдениях непосредственно в поле, в условиях конкретных лесных сообществ. Весьма перспективным путем изучения влияния лесной дороги на лесные экосистемы являются натурные наблюдения на трансектах, заложенных от полотна лесной дороги в глубину массива, включающих градиент всех действующих факторов, где их воздействие можно проследить методами лесоведения, геоботаники и почвоведения.

Исследования проводили в Задонском лесхозе Липецкой области в сложных борах, испытывающих влияние дорог. В непосредственно примыкающей к лесной дороге полосе леса таксационные характеристики древостоя таковы: состав насаждения 5СЗБ, средняя высота 20 м, средний диаметр сосны 22 см, возраст сосны (в 2000 г.) около 49, березы около 32 лет. Число стволов 521 экз. га⁻¹. В том, что изменения лесной растительности вдоль магистрали имеют закономерный характер при сравнении материалов описания трансекты с данными, полученными на разных участках лесной дороги. Независимо

от породного состава древостоя, типа леса и от ориентации по странам света лесные сообщества изменяются аналогично. Почвенные исследования в сосновых насаждениях были начаты в 2004 г. За семь лет исследований, к моменту закладки трансекты в 2010 г., были уже установлены изменения многих почвенных показателей в придорожной зоне по сравнению с контролем в глубине леса, на расстоянии 250 м от лесной дороги. Под влиянием лесной дороги значительно понизилась кислотность верхних почвенных горизонтов, увеличилось содержание общих кальция и магния, некоторое повышение валового содержания хлора, кальция и калия отмечали и в сосновой хвое. Общее количество тяжелых металлов в почве, таких как свинец и цинк, в придорожной зоне было заметно выше и достигало превышений ПДК в 2–3 раза, эти отличия прослеживались на дистанции до 40 м и более от лесной дороги и расчетной лесосеки.

При разработке лесосеки, остались насаждения, находившиеся под защитой первых рядов леса, оказавшиеся в зоне экологического влияния новой опушки леса и приблизившегося к ним дорожного полотна. Разрушенная опушка усилила проникновение под полог леса загрязняющих веществ, которые постепенно проникают вглубь леса, оказывая все более негативное воздействие на экотоп и фитоценоз. Общая глубина техногенного воздействия на лес увеличилась на расстояние до 50 м и более. Это способствует ослаблению и усыханию части древостоя, оказавшегося в опушечной части насаждения. Происходит новое приспособление лесных сообществ к изменившимся условиям освещенности и ветровой нагрузки. Неблагоприятные техногенные изменения химического состава верхних корнеобитаемых горизонтов почвы особенно велики у границы леса и в опушечной зоне. Здесь наиболее существенно проявляется действие на фитоценоз газовой составляющей выбросов автотранспорта, происходит максимальное накопление в почве тяжелых металлов. В контроле значения изучаемых почвенных характеристик отличаются от фоновых для района исследований незначительно. При воздействии лесной дороги на лесной фитоценоз наблюдается ослабление и частичная гибель древостоя, затем пропорционально повреждению древостоя в напочвенном покрове возрастает проективное покрытие, число видов, усиливается смена доминантов.