

*Е. Е. ЕРГОЖИН, В. В. ЛЯПУНОВ, С. О. ЖУМАБЕКОВА,
В. А. СОЛОМИН, Г. Ж. БАЙБЕТОВА, В. Г. ЦУКЕРМАН*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ [(S)- α -ЦИАНО-3-ФЕНОКСИБЕНЗИЛ (1R,3R)-ЦИС-3-(2,2-ДИБРОМ- ВИНИЛ) -2,2- ДИМЕТИЛЦИКЛОПРОПАНКАРБОКСИЛАТА] (ПРЕПАРАТ ДЕЛЬТАМЕТРИН) В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

Синтетические пиретроиды являются одними из наиболее современных и распространенных инсектицидов, используемых в сельском хозяйстве. В частности, пиретроид дельтаметрин (технические препараты децис, декаметрин, дельтаметрин) широко применяется в Казахстане и разрешен в качестве препарата, контролирующего численность саранчи, а также для

борьбы с насекомыми в сельскохозяйственных посевах [1].

Препарат обладает невысокими токсичностью для теплокровных и стойкостью в окружающей среде, что позволяет использовать его незадолго перед уборкой урожая [2]. Однако дельтаметрин содержит бром и нитрильную группу, что потенциально при распаде молекулы может приводить

к образованию более токсичных продуктов, чем сам дельтаметрин. В связи с этим возникает потребность в изучении процесса деструкции данного агрохимпрепарата.

В настоящей работе исследованы превращения дельтаметрина в почве при изменении pH. Анализ дельтаметрина и продуктов его превращения осуществляли с использованием хромато-масс-спектрометрии и жидкостной хроматографии.

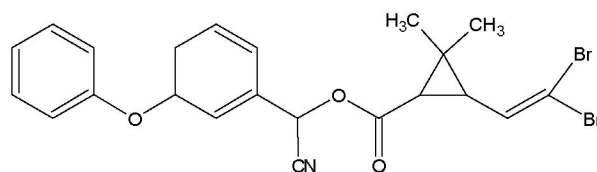
Экспериментальная часть

Хроматомасс-спектроскопия. Хромато-масс-спектрометр Hewlett Packard 5890/5972 с колонкой SPB-5, 30 м, 0,25 мм, 0,25 мкм. Детектор использовался в режиме скан (30–550 m/z), инжектор – в режиме без деления при температуре 280 °С. Температура интерфейса – 280 °С. Температура колонки программировалась от 120 до 290 °С при 20 °С в минуту и удерживалась при конечной температуре 7 мин.

Высокоэффективная жидкостная хроматография. Хроматографический анализ проводили на жидкостном хроматографе HP-1050 с ультрафиолетовым diode-array детектором с использованием колонки HP Asahipak ODP-50 5µm 250 x 4 mm. В качестве подвижной фазы применялась смесь ацетонитрил–вода = 7:3. Скорость потока 1 мл/мин, температура 30 °С.

Результаты и их обсуждение

Молекула дельтаметрина имеет сложный состав, вследствие чего в процессе превращения возможно образование разнообразных продуктов.



Дельтаметрин с трудом поддается анализу с применением газовой хроматографии, поскольку, во-первых, его летучесть невелика, во-вторых, его молекула неустойчива при повышенных температурах. Тем не менее данный метод анализа можно использовать для качественного и полуколичественного определений дельтаметрина. Количественное исследование кинетики расхода дельтаметрина проводили с использованием жидкостной хроматографии.

В масс-хроматограмме соединения имеется один пик со временем удерживания 14,83 мин (рис. 1).

Масс-спектр содержит основные ионы 503, 253, 208, 181, 152, 115, 91, 77 m/z. Пик 253 с окружающими его вдвое меньшими сигналами 251 и 255D (рис. 2) характерен для дибромсодержащего соединения. Такой вид ионов объясняется присутствием в броне двух изотопов – ⁷⁹Br и ⁸¹Br. Ион 251 принадлежит фрагменту, содержащему два атома ⁷⁹Br.

Ион 253 содержит атомы ⁷⁹Br и ⁸¹Br. Самый тяжелый фрагмент с массой 255 включает два атома ⁸¹Br. Обсуждаемая группа сигналов является особенностью данного соединения и может служить наиболее надежной меткой, свидетельствующей о присутствии самого дельтаметрина либо продуктов его превращения, содержащих

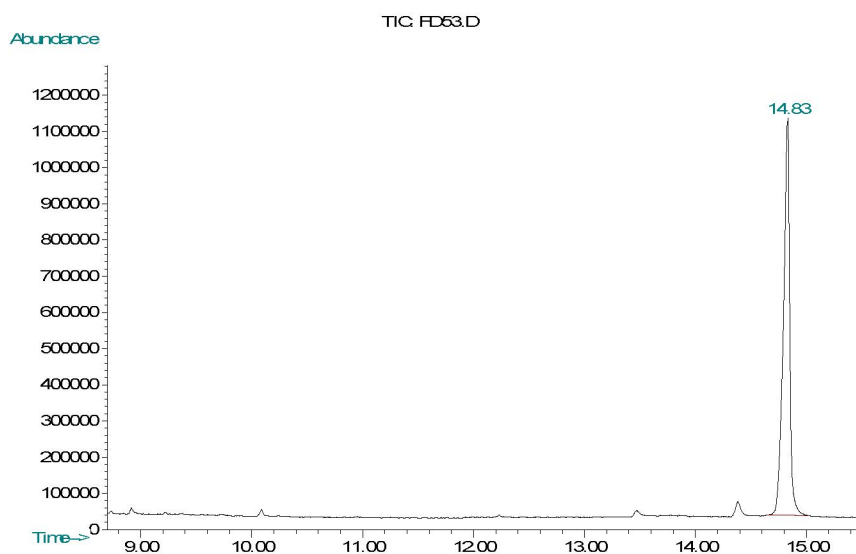


Рис. 1. Масс-хроматограмма дельтаметрина

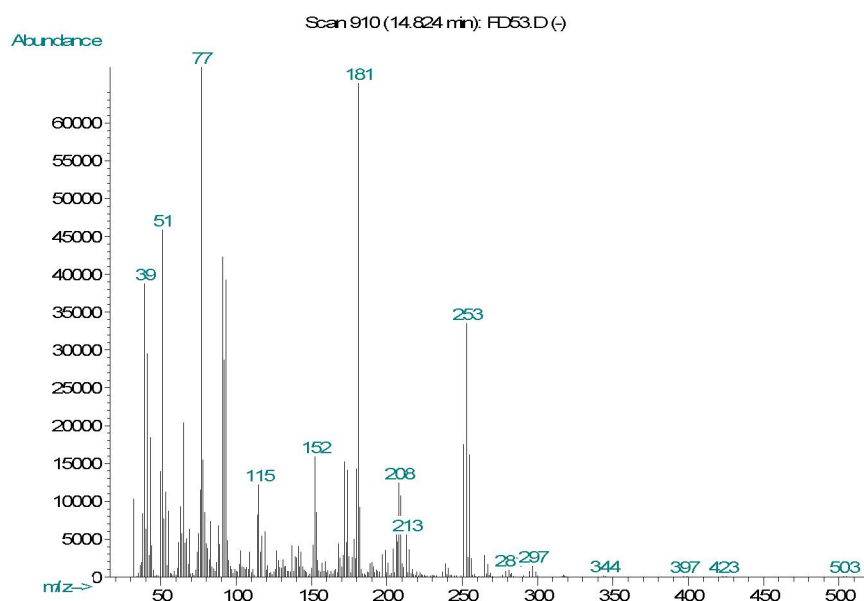


Рис. 2.
Масс-спектр дельтаметрина

два атома брома. В данном спектре также следует отметить присутствие молекулярного иона 503D. Его интенсивность весьма невелика в сравнении с другими ионами, что свидетельствует о невысокой стабильности молекулы дельтаметрина.

При исследованиях превращений дельтаметрина в неорганической матрице варьировали pH среды от сильнокислой до сильнощелочной.

На рис. 3 представлена зависимость концентрации дельтаметрина в образце от времени при различных условиях. Как видно, наименьшая скорость распада наблюдается в нейтральной среде. Незначительное ускорение происходит в кислой среде. Кинетика в присутствии водорода занимает промежуточное положение между

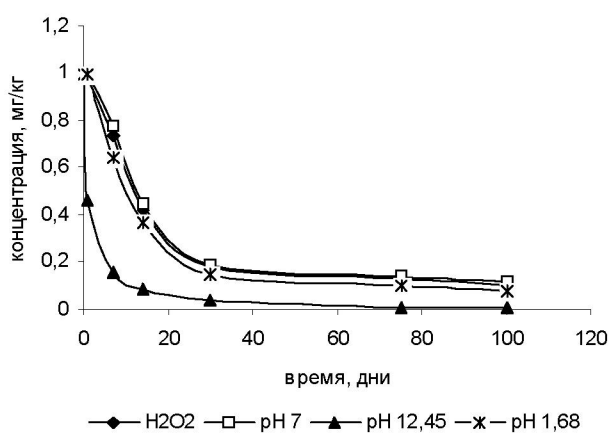


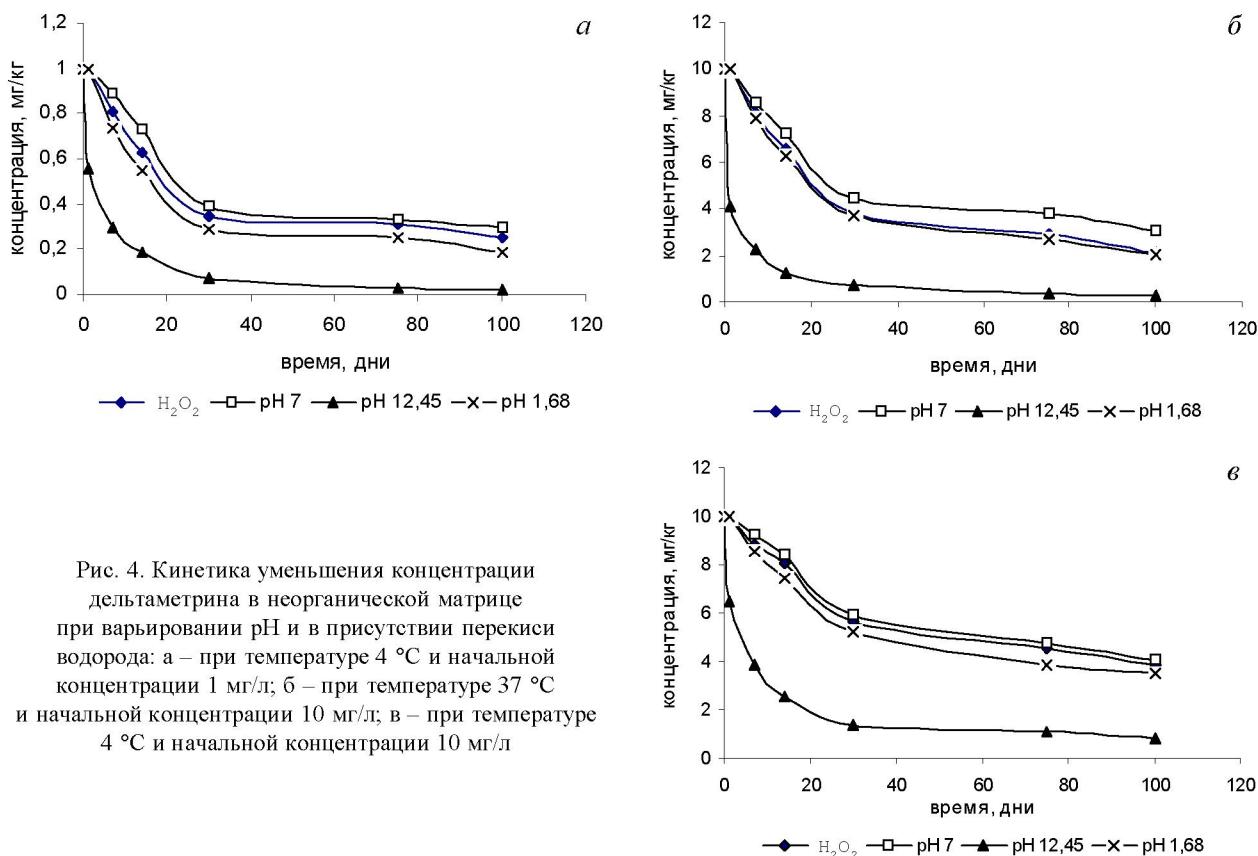
Рис. 3. Кинетика уменьшения концентрации дельтаметрина в неорганической матрице при варьировании pH и в присутствии перекиси водорода при температуре 37 °С и начальной концентрации 1 мг/л

двумя описанными выше. Наибольшая скорость деструкции отмечалась в присутствии щелочи. Данный факт объясняется исходя из строения молекулы дельтаметрина. Во-первых, в этой молекуле имеется сложноэфирная группа, которая легко отщепляется под действием щелочи, во-вторых, атомы брома, присутствующие в соединении, реагируют с щелочью с образованием солей. Деструкция дельтаметрина протекает приблизительно на 80% уже в течение двух дней. Дальнейший распад протекает медленнее, возможно, вследствие отсутствия перемешивания в модельных образцах неорганической матрицы.

При понижении температуры до 4 °С скорость деструкции значительно падает (рис. 4, а). При этом, однако, все закономерности, наблюдавшиеся при 37 °С, сохраняются.

Для изучения влияния концентрации на процесс превращения дельтаметрина в неорганической матрице была изучена кинетика исчезновения дельтаметрина при концентрации 10 мг/л и двух температурах – 37 и 4 °С (рис. 4, б, в).

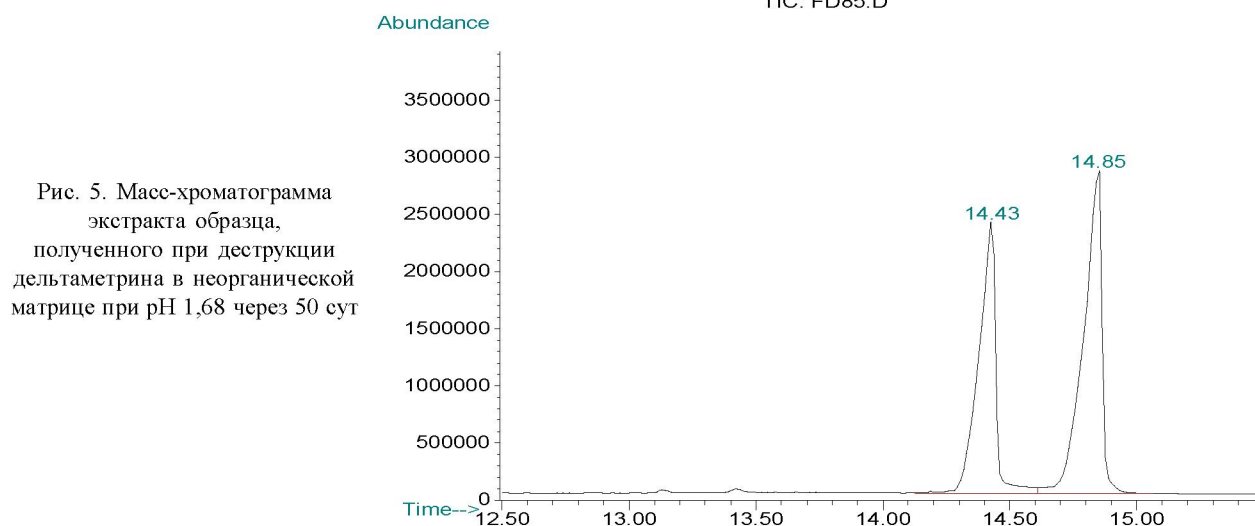
В этом случае процесс деструкции несколько замедлялся. Данное поведение в общем характерно для подобных процессов, протекающих в гетерогенных системах. При повышении концентрации нерастворенные вещества образуют более крупные кристаллы или агрегаты в случае аморфных веществ, что приводит к уменьшению поверхности и ухудшению доступа к молекулам вещества. Данная тенденция четко отслеживается при обоих изученных температурах.



В процессе деструкции для установления структуры продуктов превращения проводился хромато-масс-спектрометрический анализ. Были исследованы образцы, подвергнутые воздействию всех исследованных параметров – кислоты, щелочной и нейтральной среды, а также в присутствии перекиси водорода. Все полученные хроматограммы отличались в количественном отношении, однако на качественном уровне они были похожи. В спектрах вблизи основного пика

с временем удерживания 14,85 мин появлялся через некоторое время пик со временем удерживания 14,43 мин (рис. 5).

Его высота со временем вначале росла, а затем начинала снижаться. Исчезал данный пик из хроматограммы примерно в одно время с пиком дельтаметрина. Масс-спектр данного вещества был идентичен спектру дельтаметрина. В связи с тем, что дельтаметрин является *цис*-изомером, был сделан вывод, что при нахождении в неорга-



нической матрице происходит изомеризация пестицида с образованием *транс*-изомера. Судя по площадям пиков, изомеризация протекала практически до эквимольного соотношения. Изомеризация является негативным фактором при применении данного пестицида, поскольку *транс*-изомер значительно менее активен как инсектицид. С другой стороны, изомеризация не приводит к распаду данного препарата, т.е.

сроки ожидания перед уборкой урожая не уменьшаются.

В процессе хроматомасс-спектрометрического исследования был обнаружен пик невысокой интенсивности (рис. 6) при 5,74 мин.

При сравнении масс-спектра данного вещества со спектром 3-фенокси-бензальдегида (рис. 7) была установлена практически полная идентичность этих соединений. Можно утверждать, что

Рис. 6. Масс-хроматограмма экстракта образца неорганической матрицы с дельтаметрином после 50 дней при 37 °С

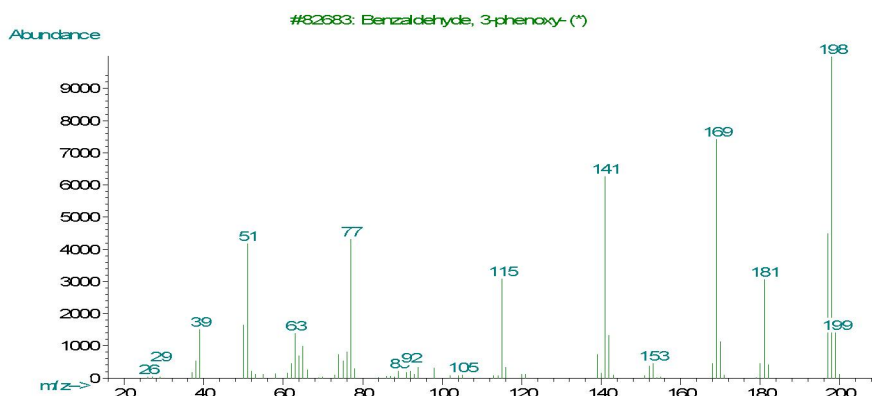
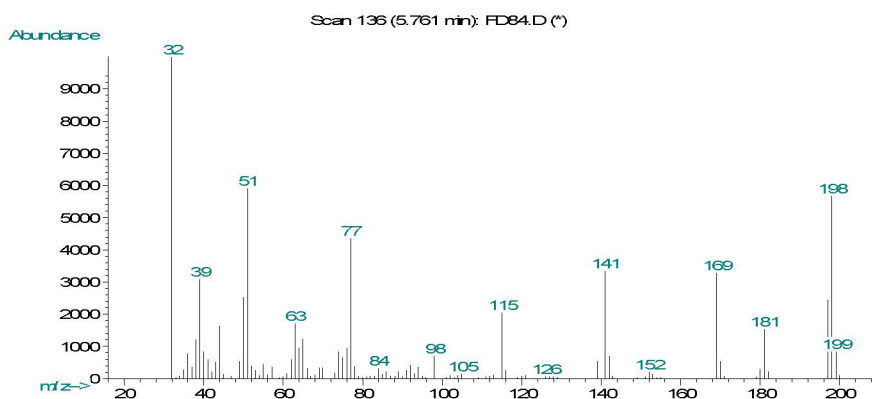
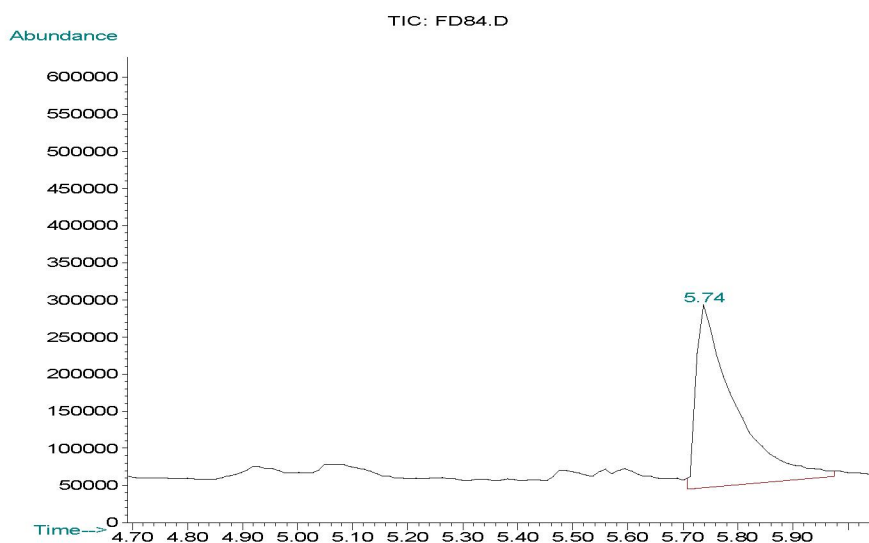


Рис. 7. Масс-спектр продукта со временем удерживания 5,76 мин в сравнении со спектром 3-фенокси-бензальдегида из библиотеки NIST

данное соединение является 3-фенокси-бензальдегидом.

Итак, нами изучена кинетика расходования дельтаметрина в модельных образцах неорганической матрицы и установлено, что в почве происходят изомеризация дельтаметрина из *цис*- в *транс*-форму, а также распад молекулы с образованием 3-фенокси-бензальдегида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Список пестицидов (ядохимикатов), разрешенных к применению на территории Республики Казахстан на 2003–2012 годы: Справочник. Астана: Министерство сельского хозяйства Республики Казахстан. Департамент защиты и карантина растений, 2003. С. 23.

2. Методические указания по определению микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде / Под ред. Р.К. Касымханова. Алматы; Астана: Asia publishing, 1999. Ч. 1. 110 с.

Резюме

Пиретроидтық инсектицид дельтаметриннің [(S)-а-циан-3-феноксibenзил (1R,3R)-цис-3-(2,2-дибром-винил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат)] неорганикалық матрицадағы өзгерістері зерттеліп, аталмыш препараттың азаюының кинетикалық қисықтары алынды. Пестицидтің деградация үрдісінде цис-транс изомеризацияға ұшырайтыны, сондай-ақ 3-фенокси-бензальдегидтің түзілетіні анықталды.

*Институт химических наук
им. А. Б. Бектурова МОН РК,
г. Алматы*

Поступила 17.03.06г.