

УДК 544.526.2:632.951.2+543.544.3

**И.А. Шершенюк** (нач. НИЦ ООО «Украинские аэрозоли», Донецк, Украина), **И.Д. Одарюк**, канд.хим.наук, **А.Н. Шендрик**, д-р хим. наук, проф. (Донецкий национальный университет)

### ФОТОИНИЦИИРОВАННАЯ ДЕСТРУКЦИЯ $\alpha$ -ЦИПЕРМЕТРИНА

*Исследована кинетика фотоинициированной деструкции  $\alpha$ -циперметрина в этиловом спирте при 25°C. Определены кинетические параметры данного процесса. Изучен состав продуктов фотоинициированного распада  $\alpha$ -циперметрина.*

**Ключевые слова:** пиретроиды,  $\alpha$ -циперметрин, фотодеструкция, газовая хроматография.

#### Введение

В последние годы синтетические пиретроиды, широко используются в сельском хозяйстве и здравоохранении. Это связано с их высокой инсектицидной активностью, доступностью, устойчивостью по отношению к внешним воздействиям, низкой токсичностью по отношению к человеку [1, 2]. Они применяются для уничтожения бытовых насекомых, насекомых-вредителей, обработки тканей и тарных материалов. Важными характеристиками, обуславливающими тактику использования пиретроидов, является скорость их деградации и состав образующихся продуктов. Проводимые в этой области исследования нельзя назвать полными, поскольку процессы фотоокислительной и биодеструкции ряда пиретроидов по-прежнему остаются неизученными. В частности, отсутствуют данные о механизмах деструкции в разных средах  $\alpha$ -циперметрина, который широко используется в инсектицидах и пестицидах. Поэтому целью данной работы было изучить процесс фотодеструкции  $\alpha$ -циперметрина, а также установить продукты его распада.

За последние десятилетия был проведен ряд исследований с целью изучения механизмов деструкции пиретроидов. В естественной среде, пиретроиды расходуются вследствие фотодеградации, биодеградации и гидролиза [3]. Согласно данным работ [3, 4, 5] скорости реакции фоторазложения некоторых пиретроидов, в частности дельтаметрина и фенвалерата, значительно превышают скорости биодеградации и гидролиза. Процесс фоторазложения дельтаметрина и фенвалерата [3] в н.гексане, метаноле и смеси метанол/вода осуществляется по реакции первого порядка. Скорость реакции выше в неполярных растворителях и повышается в присутствии  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . На нее влияет источник излучения. Так, скорость реакции разложения пиретроидов выше при облучении реакционной смеси ртутной лампой (290 нм), чем ксеноновой, которую использовали в качестве модельного источника солнечного света [3]. Распад пиретроидов осуществляется по четырем основным направлениям: расщепление эфирной связи, фотоокисление, фотоизомеризация и элиминирование CN-группы. Например, продуктами фотоинициированного разложения дельтаметрина являются 3-феноксibenзальдегид, 3-феноксibenзойная кислота, а фенвалерата — п-хлорбензальдегид, этиловый эфир п-хлорбензойной кислоты, 1-(4-хлорфенил)этанол, 3-феноксibenзальдегид, 3-феноксibenзойная кислота [3].

### Экспериментальная часть

В работе использовался пиретроид  $\alpha$ -циперметрин (97%) производства Beijing NB international (Китай).  $\alpha$ -Циперметрин – рацемическая смесь циперметринов, общая структура которых представлена на рис. 1, (1:1): (S)- $\alpha$ -циано-3-феноксипбензилового эфира (1R)-цис-3-(2',2'-дихлоровинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты и (R)- $\alpha$ -циано-3-феноксипбензилового эфира (1S)-цис-3-(2',2'-дихлоровинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты.

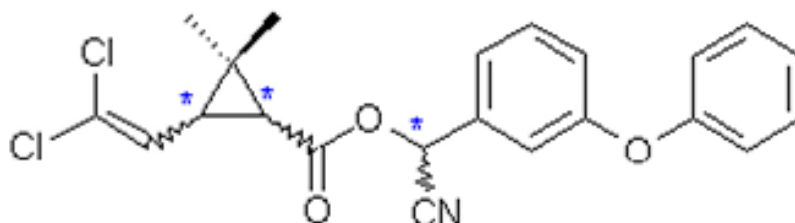


Рис. 1. Общая структура циперметринов. Звездочкой обозначены оптически активные центры

Растворителем и реакционной средой был 96 % этиловый спирт. Содержание пиретроида определяли методом газовой хроматографии на приборе Varian 3800 с пламенно-ионизационным детектором. Капиллярная колонка CP 7750: длина колонки – 50 м; внутренний диаметр – 0,32 мм; внешний диаметр – 0,45 мм; толщина пленки – 0,12 мм; неподвижная фаза – CP – Sil 5 CB (100% диметилполисилоксан). В качестве газа-носителя использовался гелий 99,995%. Облучение УФ-светом проводили с помощью ртутной лампы, мощностью 300 Вт.

Для экспериментов использовали раствор  $\alpha$ -циперметрина с концентрацией 1 мг/мл. За кинетикой реакции следили с помощью метода отбора проб. Время удерживания  $\alpha$ -циперметрина на хроматографической колонке составляет 25 мин. Это делает невозможным непрерывное наблюдение за кинетикой его разложения под действием УФ облучения, так как период полураспада составляет примерно 15 мин. Поэтому кинетическая кривая получена из серии экспериментов. Временные интервалы подбирали следующим образом: I. – 10, 40, 75 мин; опыт II. – 15, 50, 90 мин; III. – 0, 30 мин; IV. – 20, 60 мин. Каждая точка на кинетической кривой представляет собой среднее значение из трех экспериментов.

**Обсуждение результатов.** За кинетикой инициированного УФ-облучением разложения  $\alpha$ -циперметрина в 96 % этиловом спирте следили по его расходованию. Не наблюдается достоверной убыли этого вещества в этаноле в течение 10 часов без УФ-облучения. Реакцию проводили до глубокой степени конверсии (более 95%). Полученная кинетическая кривая (рис. 2) фотоинициированного разложения  $\alpha$ -циперметрина линеаризуется в координатах уравнения первого порядка (рис. 3):

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = k \cdot t. \quad (1)$$

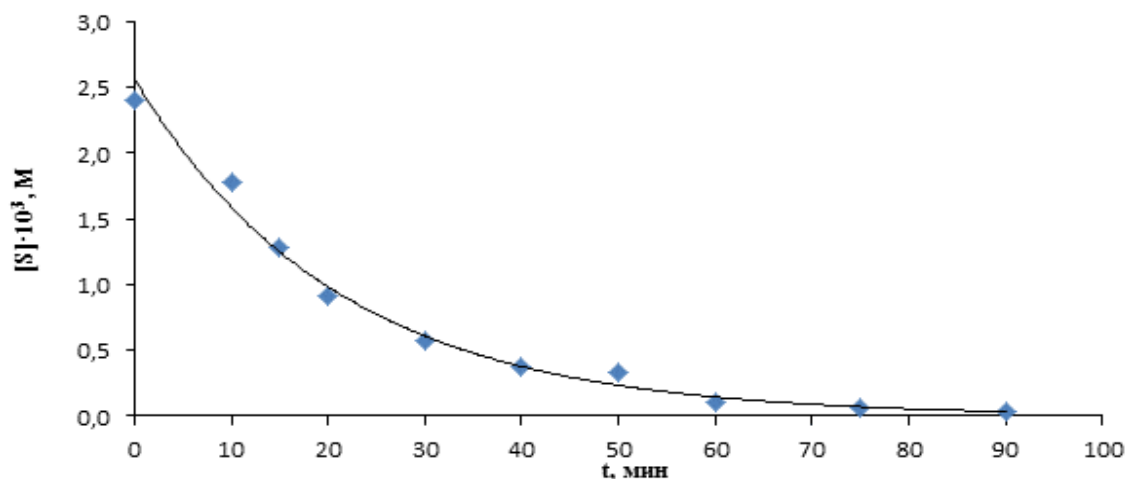


Рис. 2. Кривая распада  $\alpha$ -циперметрина при фотоинициированном разложении. Этиловый спирт (96 %);  $T=25^{\circ}\text{C}$ ;  $[S]_0=2,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Согласно уравнению (1) тангенс угла наклона прямой, представленной на рис. 3, равен константе скорости реакции разложения  $\alpha$ -циперметрина. Ее значение составило  $(7,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ . Константы скорости фотоинициированного разложения  $\alpha$ -циперметрина и дельтаметрина ( $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ), полученные соответственно в нашей работе и приведенные в [6] близки.

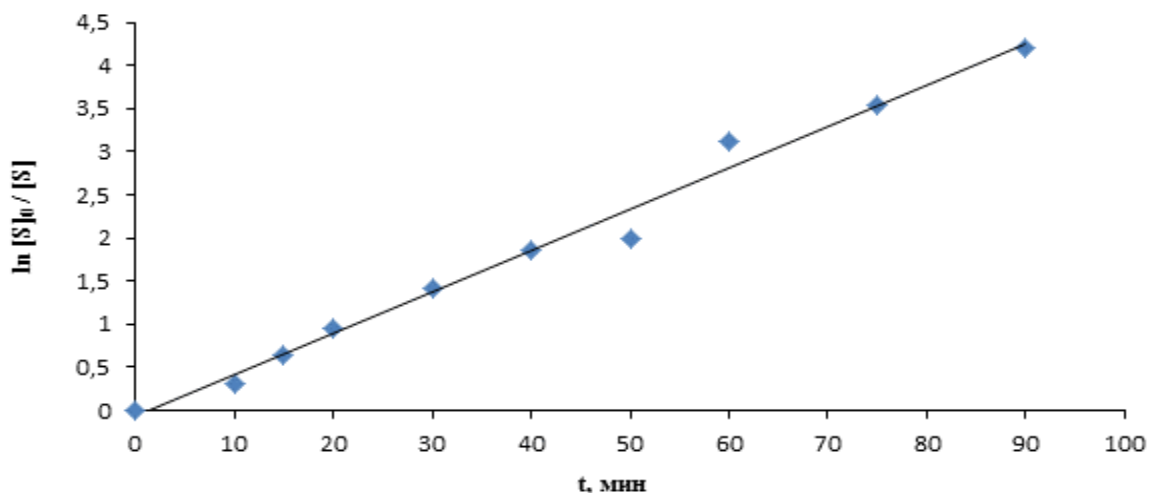
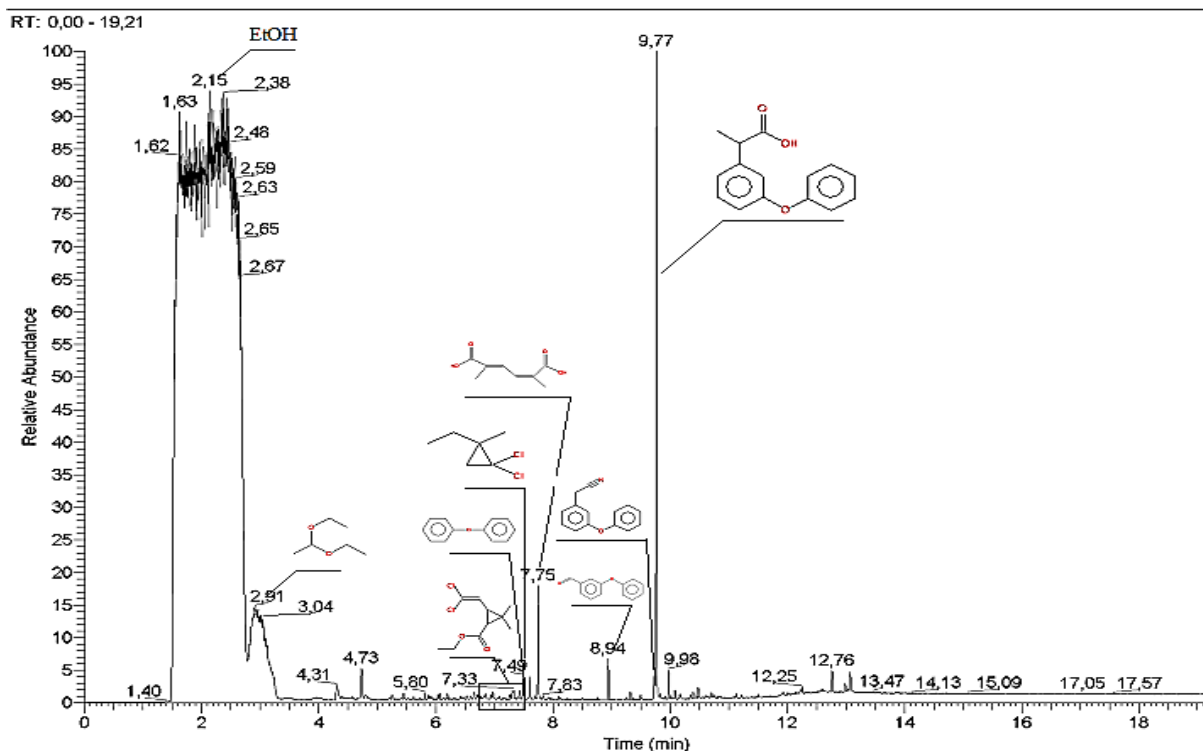


Рис. 3. Анаморфоза кинетической кривой распада  $\alpha$ -циперметрина в координатах уравнения 1-го порядка

В работе проведен анализ продуктов, образующихся в реакции фотоинициированного разложения  $\alpha$ -циперметрина, с помощью газовой хроматографии/масс-спектрометрии. В реакционной смеси, после 75 минут облучения раствора  $\alpha$ -циперметрина, с помощью хромато-масс-спектрометрии был обнаружен целый набор возможных продуктов (рис. 4). Самая высокая интенсивность характерна для 2-(3'-феноксифенил) пропановой кислоты, которая, вероятнее всего, является основным продуктом. Структура данного соединения указывает на то, что одновременно с фотоиницированием разложения  $\alpha$ -циперметрина, с образованием различных продуктов, происходит гидролиз нитрильной группы.



**Рис. 4.** Хроматограмма продуктов фотоиницированного разложения  $\alpha$ -циперметрина в 96 % этиловом спирте. Структура предполагаемых продуктов установлена с помощью масс-спектрометрического анализа. Пробу для анализа отбирали после 95 % конверсии исходного соединения

Таким образом, изучены кинетика фотоиницированного разложения  $\alpha$ -циперметрина в этиловом спирте и состав продуктов этого процесса. Показано, что в изученных условиях в отсутствие источника УФ-света  $\alpha$ -циперметрин не расходуется. В дальнейшем целесообразным представляется поиск реакционных систем для проведения эффективной окислительной деструкции пиретроидов, с образованием малотоксичных продуктов, в том числе, с применением ферментативных систем растений и грибов, например, лакказной, ксантиоксидазной, фенолоксидазной, пероксидазной и других.

### Список использованной литературы

1. Schleier III J. J. Pyrethrins and Pyrethroid Insecticides / J. J. Schleier III, R. K. D. Peterson // RSC Green Chemistry. — 2011. — No. 11. — P. 94–131.
2. Ткачев А. В. Пиретроидные инсектициды – аналоги природных защитных веществ растений / А. В. Ткачев // Соросовский образовательный журнал. — 2004. — Т. 8, № 2. — С. 56–63.
3. Ruzo L. O. Pyrethroid Photochemistry: Photooxidation Reactions of the Chrysanthemates Phenothrin and Tetramethrin / L. O. Ruzo, I. H. Smith, J. E. J. Casida // Agric. Food Chem. — 1982. — No.30. — P. 110–115.
4. Iwata Y. Utilization of an Infrared Detector for Selective Liquid Chromatographic Analysis. Formulation Analysis of the Pyrethroid Insecticides Resmethrin, Permethrin and Fenvalerate / Y. Iwata, F. A. Gunther // J. Agric. Food Chem. — 1980. — Vol. 28, No. 6. — P. 1043–1049.
5. Xia W. J. Effect of nitrogen on the degradation of cypermethrin and its metabolite 3-phenoxybenzoic acid in soil / W. J. Xia, J. M. Zhou, H. Y. Wang // Pedosphere. — 2008. — No.18. — P. 638–644.

6. Chen S. Biodegradation of deltamethrin and its hydrolysis product 3-phenoxybenzaldehyde by a newly isolated *Streptomyces aureus* strain HP-S-01 / S. Chen, K. Lai, Y. Li // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* — 2011. — No. 90. — P. 1471–1483.
7. Liu P. Photodegradation mechanism of deltamethrin and fenvalerate / P. Liu, Y. Liu, Q. Liu // *Journal of Environmental Sciences.* — 2010. — Vol. 22., No.7. — P. 1123–1128.
8. Olkowski W. Natural and synthetic pyrethrum insecticides: Finding your way through the maze / W. Olkowski // *Common Sense Pest Quarterly.* — 1989. — Vol. 5, No.1. — P. 8–12.
9. Gang B. Kinetic Characteristic of Photooxidation of Cypermethrin by Organic Peroxy Radical / B. Gang, C. Chang-yang, N. Fei // *Wuhan University Journal of Natural Sciences.* — 2001. — Vol.6., No.3. — P. 725–728.

Надійшла до редколегії 17.03.2014.

**І.А. Шершенюк, І.Д. Одарюк, А.Н. Шендрюк ФОТОІНІЦІЙОВАНА ДЕСТРУКЦІЯ  $\alpha$ -ЦИПЕРМЕТРИНУ**

Вивчена кінетика фотоініційованої деструкції  $\alpha$ -циперметрину в етиловому спирті при 25°C. Встановлені кінетичні параметри даного процесу. Досліджено склад продуктів фотоініційованого розкладу  $\alpha$ -циперметрину.

**Ключові слова:** піретроїди,  $\alpha$ -циперметрин, фотодеструкція, газова хроматографія.

**I.A. Shersheniuk, I.D. Odaryuk, A.N. Shendrik PHOTOINITIATED DEGRADATION OF  $\alpha$ -CYPERMETHRIN**

*Cypermethrin is a synthetic pyrethroid insecticide commonly used both indoors and outdoors. In the natural environment, cypermethrin can be degraded through several possible processes, including photodegradation, biodegradation and hydrolysis. Photodegradation is the most common degradation process in the environment in comparison with biodegradation and hydrolysis. However, cypermethrin photodegradation process, mechanisms and final products are not well known yet.*

*A photoinitiated degradation of  $\alpha$ -cypermethrin in the ethanol at 25°C was studied. In order to investigate this process pyrethroid photodegradation were carried out under simulated conditions with using of mercury lamp (300 W power) as a source of UV light source.  $\alpha$ -cypermethrin solutions in the ethanol were irradiated for different periods of time. Kinetic parameters of the process and main products of the  $\alpha$ -cypermethrin photoinitiated degradation were established with gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry.*

*Obtained results indicate that the photodegradation of  $\alpha$ -cypermethrin in the ethanol follows first order kinetics. 3-phenoxy benzaldehyde and 2-(3-phenoxyphenyl) propanoic acid were found to be the major products of photodegradation. A plausible mechanism was discussed in order to provide the explanation of this process. This study supports for a better understanding of aspects of pyrethroids degradation in the environment.*

**Key words:** pyrethroids,  $\alpha$ -cypermethrin, photodecomposition, gas chromatography.

**Шершенюк Иван Андреевич** – начальник НИЦ, ООО «Украинские аэрозоли», Украина, Донецк; e-mail: lab@ukraerosol.com

**Одарюк Иван Дмитриевич** – канд.хим.наук, ст. преподаватель кафедры биохимии, Донецкий национальный университет, Украина, Донецк; e-mail: i.odaryuk@donnu.edu.ua

**Шендрюк Александр Николаевич** – д-р хим.наук, профессор, декан химического факультета, зав. кафедрой биохимии, Донецкий национальный университет, Украина, Донецк; e-mail: o.shendrik@donnu.edu.ua