

УДК 579.861

В. Н. Леонтьев, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);**Ю. А. Кудрявец**, аспирант (БГУ);**Т. И. Ахрамович**, кандидат биологических наук, доцент (БГТУ);**О. С. Игнатовец**, кандидат биологических наук, ассистент (БГТУ);**Т. С. Байдова**, студентка (БГТУ); **Ю. В. Булавкина**, студентка (БГТУ)**ДЕГРАДАЦИЯ ПЕСТИЦИДОВ РЯДА СУЛЬФОНИЛМОЧЕВИНЫ**

Анализ литературы показал необходимость выяснения механизмов трансформации и деградации гербицидов ряда сульфонилмочевины под действием физических, химических и биологических факторов окружающей среды. В работе представлены общая характеристика производных сульфонилмочевины с сим-триазиновыми заместителями, а также материалы, отражающие различные способы и пути деградации этих ксенобиотиков. Продемонстрирована ключевая роль метода хромато-масс-спектрометрии в установлении механизмов деградации ксенобиотиков ряда сульфонилмочевины.

The need to clarify the mechanisms of transformation and degradation of sulfonylurea herbicides under the influence of several physical, chemical and biological environmental factors were showed on the base of analysis of literature. The paper presents the general characteristics of derivatives of sulfonylureas with sim-triazine substituents, as well as materials reflected different manners and ways of degradation of xenobiotics. The key role of the method of chromatomass-spectrometry to establish the mechanisms of degradation of sulfonylurea xenobiotics were demonstrated.

Введение. Производные сульфонилмочевины общей структуры $R_1-SO_2NHCONH-R_2$, где R_1 – ароматический и иные радикалы, R_2 – замещенный пиридинный или сим-триазиновый остаток, представляют собой пестициды четвертого поколения и в настоящее время интенсивно применяются для химической прополки посевов злаковых, льна, хлопка, арахиса, риса, сои и других культур. Отличительной особенностью этих гербицидов является высокая биологическая активность [1].

Основная часть. Механизм действия гербицидов ряда сульфонилмочевины состоит в ингибировании ацетолактатсинтазы – ключевого фермента биосинтеза аминокислот с алкильными боковыми цепями (рис. 1). В результате клетки прекращают делиться и сорное растение погибает [2].

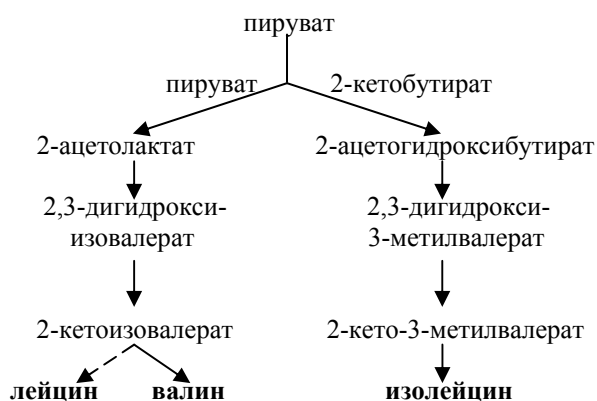
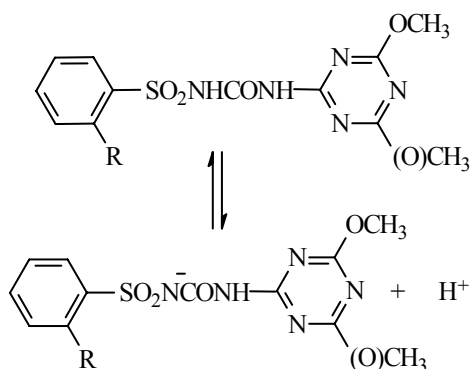


Рис. 1. Схема биосинтеза аминокислот с алкильными боковыми цепями

Наиболее активными являются соединения с сим-триазиновыми заместителями, и их структурные формулы представлены на рис. 2.

В связи с тем что производные сульфонилмочевины имеют ароматические углеводородные и гетероциклические хромофорные группы, поглощающие электромагнитное излучение в УФ-области спектра, пестициды претерпевают трансформации, приводящие, в конечном итоге, к деградации этих соединений. Фотодеструкция циано-сульфуrolа протекает с образованием различных основных продуктов и интермедиатов в разных соотношениях в зависимости от длины волны электромагнитного излучения (рис. 3).

Химическая деградация соединений этого ряда существенным образом активизируется при их адсорбции почвой. В первую очередь протекают реакции гидролиза в условиях кислого или щелочного катализа в зависимости от типа почв. Уравнение диссоциации производных сульфонилмочевины имеет следующий вид:



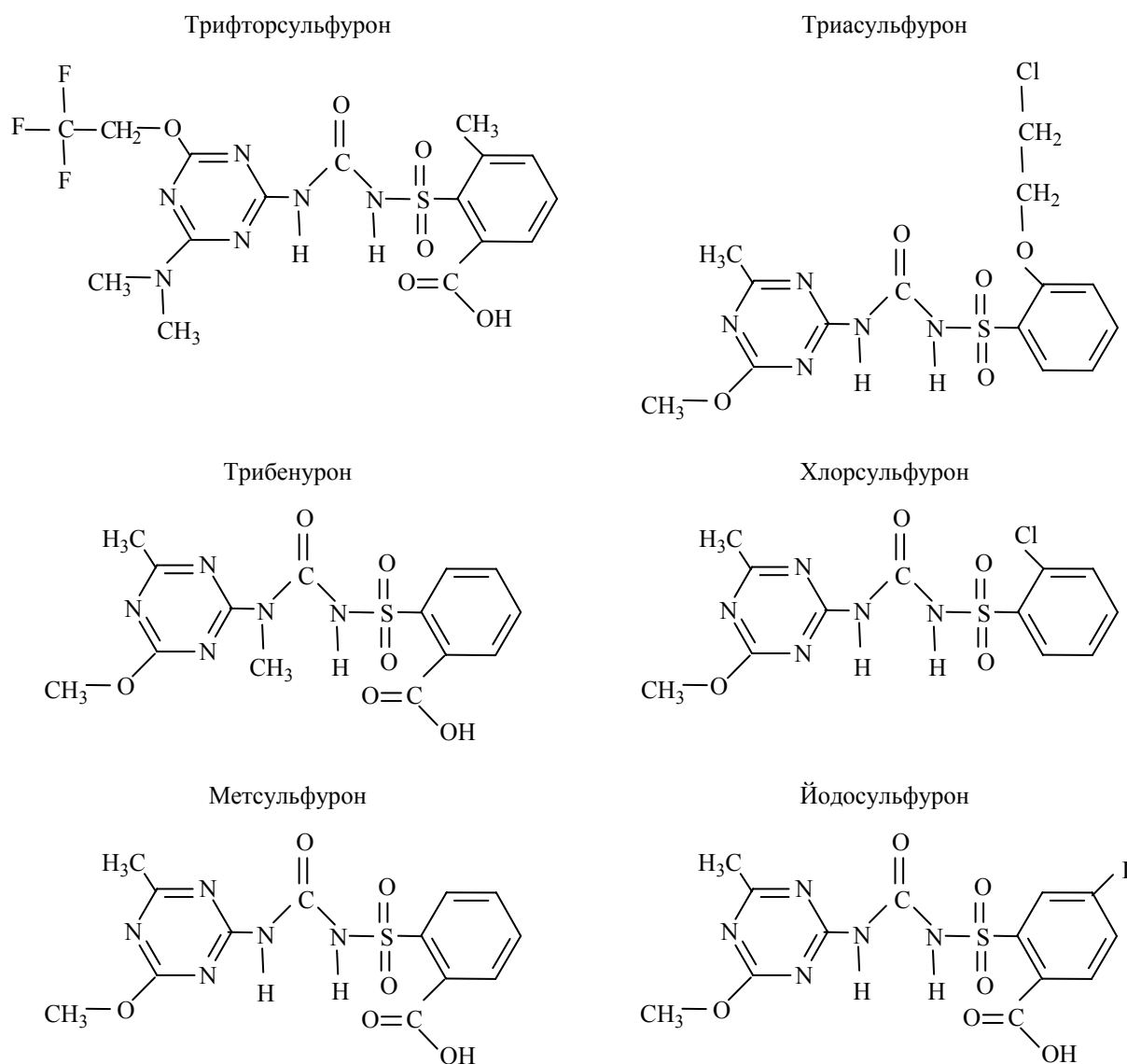


Рис. 2. Структурные формулы производных сульфонилмочевины с сим-триазиновыми заместителями

Электронные спектры поглощения сильно изменяются в зависимости от pH. На рис. 4 представлены электронные спектры триасульфурона при разных значениях pH [3]. Отчетливо видны две изобестические точки при 227 и 282 нм, что свидетельствует о взаимопревращении диссоциированной и недиссоциированной форм, представленных в уравнении. Кроме этого, положение и интенсивность полосы поглощения бензольного кольца остаются практически неизменными, а поглощение триазинового хромофора сильно зависит от величины pH. При снижении pH полоса поглощения смещается в коротковолновую область спектра.

Наиболее высокая устойчивость производных сульфонилмочевины наблюдается в области нейтральных значений pH (6–8). При экспозиции этих соединений в кислой и особенно в щелочной

средах происходит гидролитическая деструкция, электронные спектры изменяются, и изобестические точки исчезают. Однако наиболее важной составляющей деградации производных сульфонилмочевины в почве является биodeградация почвенной микробиотой. Тем не менее анализ литературы показал, что для полного понимания недостаточно сведений о механизмах деградации этих соединений. Формирование представлений об их деградации в почве является сложной комплексной задачей, где должны учитываться все физические, химические и биологические факторы [4]. Наиболее значимым методом идентификации интермедиатов деградации является метод хромато-масс-спектрометрии. В частности, на рис. 5 и 6 представлены хроматограмма и масс-спектры интермедиатов деградации этаметсульфурон-метила в почве [5].

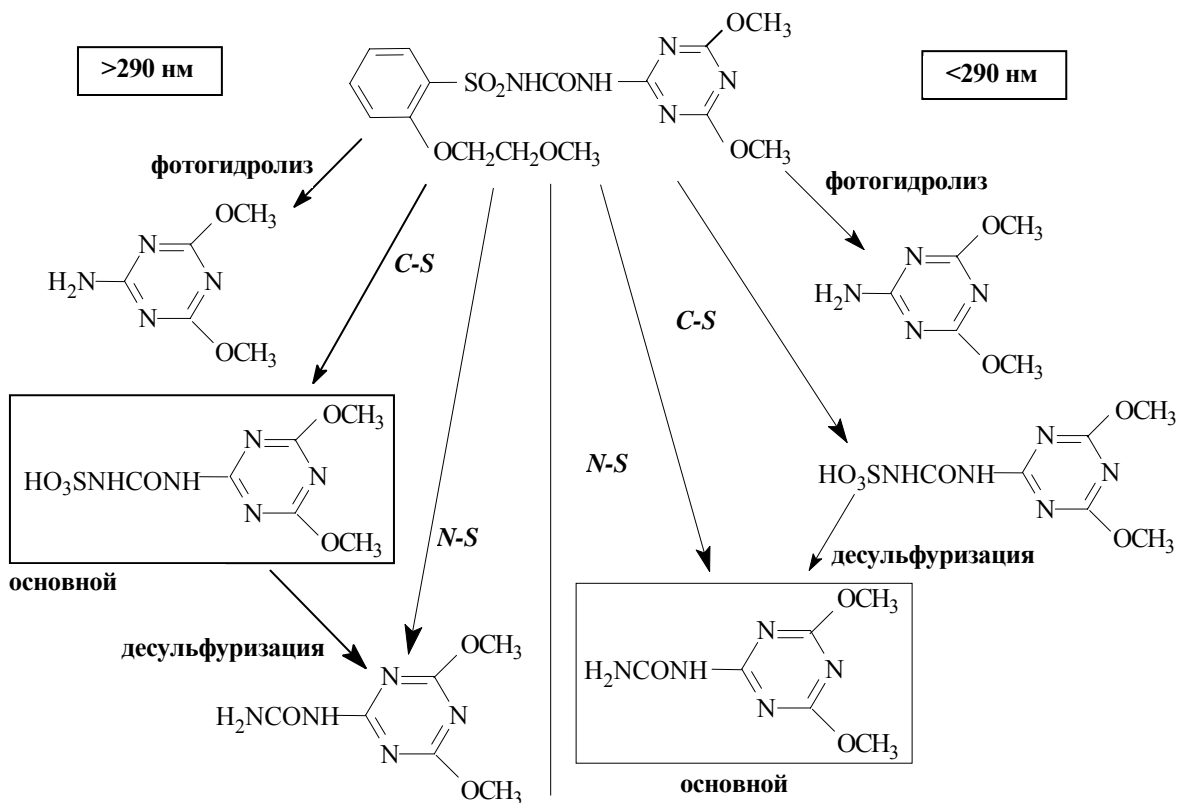


Рис. 3. Основные пути фотодеградации тиосульфурола в видимой и УФ областях спектра [3]

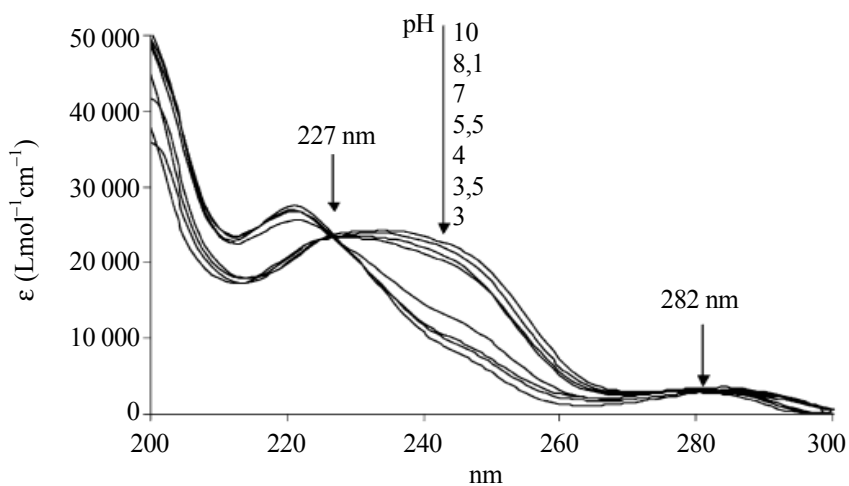


Рис. 4. Электронные спектры трисульфурана при разных значениях pH

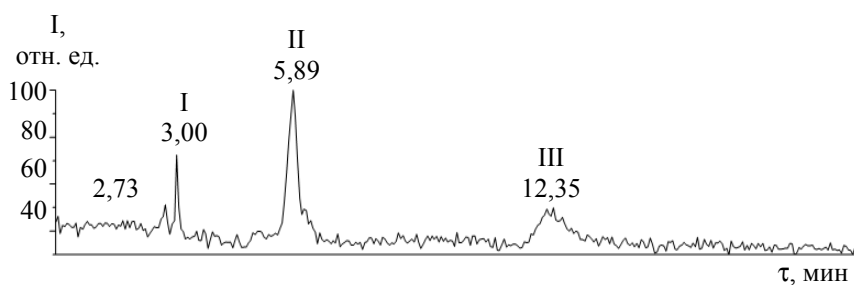
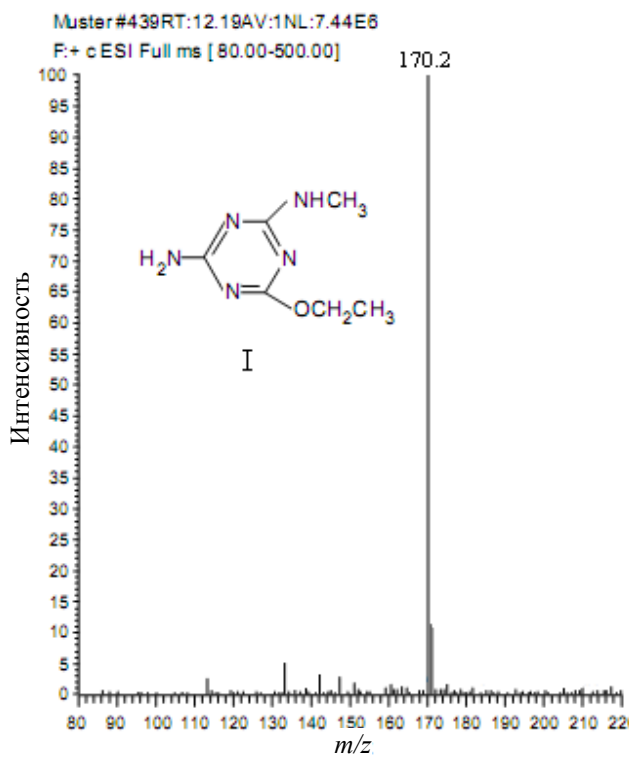
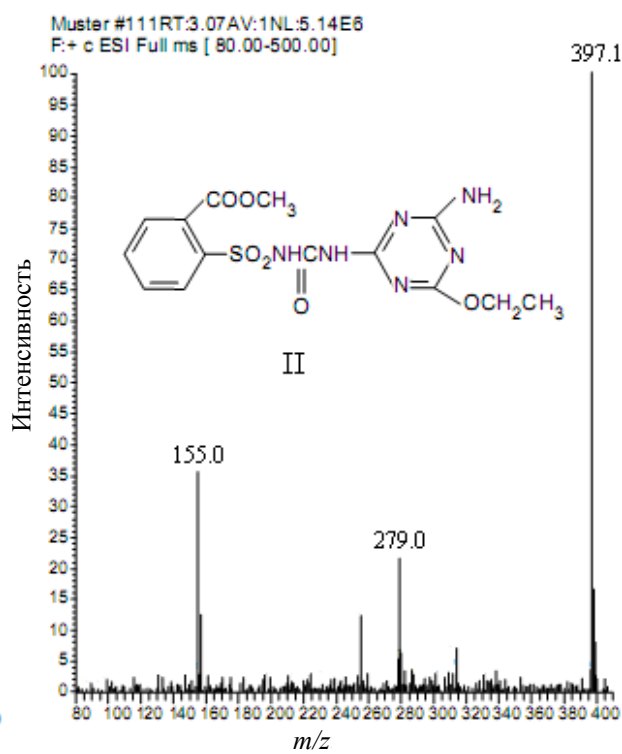


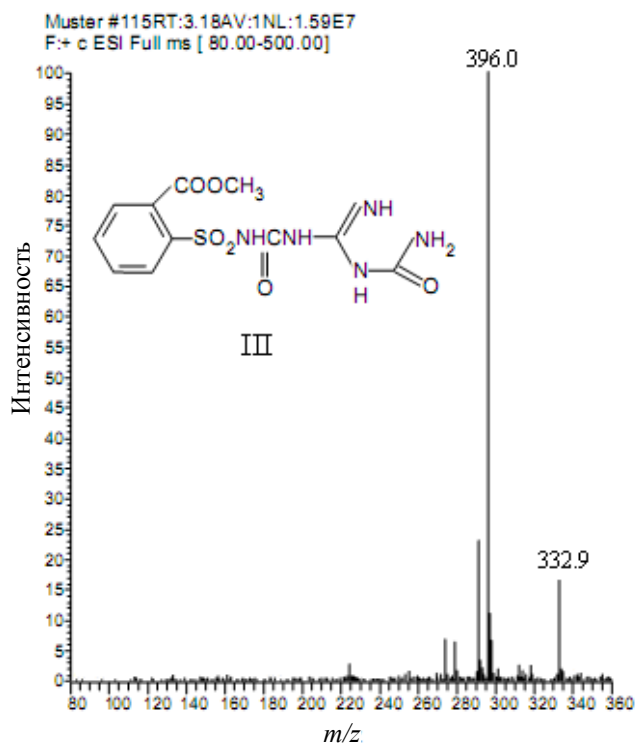
Рис. 5. Хроматограмма интермедиатов деградации этаметсульфуран-метила в почве



Масс-спектр 4-этоксид-6-(метиламино)-1,3,5-триазин-2-амина



Масс-спектр метил-2-(((4-этоксид-6-амино-1,3,5-триазин-2-ил)-карбонил)-амино)-сульфонил)-бензоата



Масс-спектр метил-2-(((амино-((имино)-метил)-амино)-карбонил)-амино)-сульфонил)-бензоата

Рис. 6. Масс-спектры и структуры интермедиатов деградации этаметсульфурон-метила в почве, представленные хроматографическими пиками I, II и III

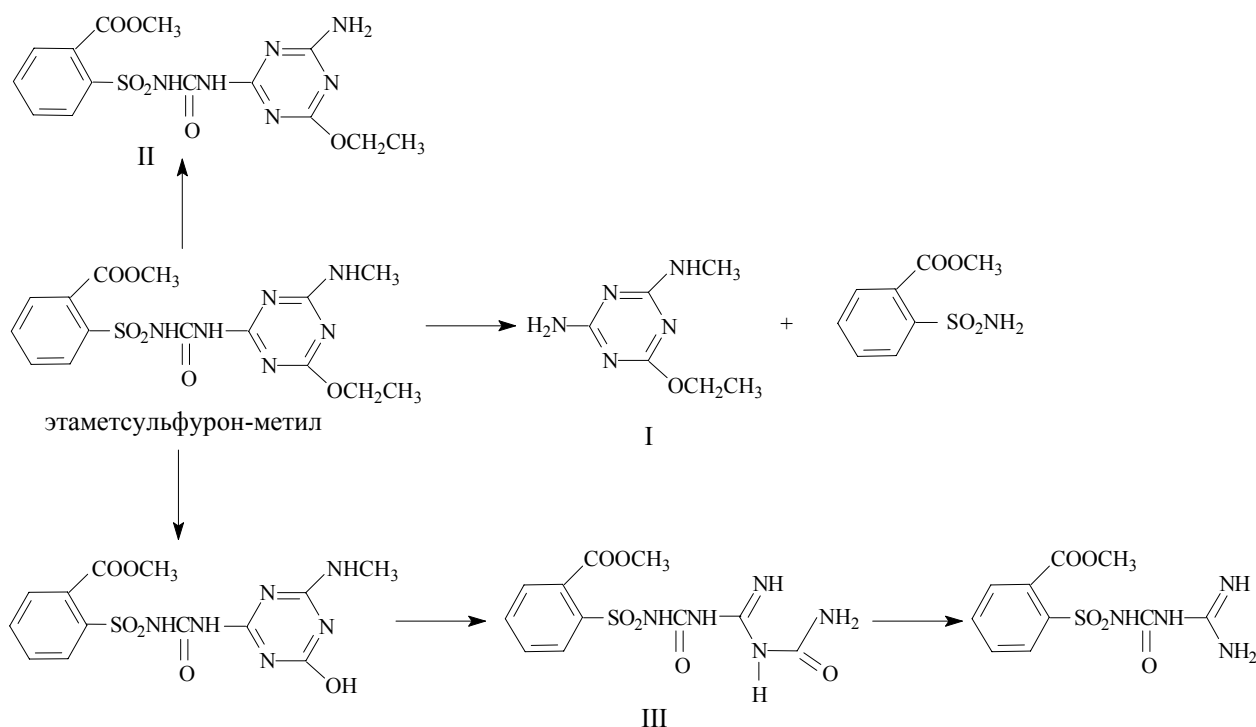


Рис. 7. Пути трансформации этаметсульфурон-метила в почве

На основании хромато-масс-спектро-метрического анализа интермедиатов был установлен механизм трансформации этаметсульфурон-метила в почве (рис. 7) [5].

Авторы работы [5] в модельных условиях установили, что этаметсульфурон-метил является достаточно лабильным соединением, и в зависимости от pH почвы время 50%-ной деградации составляет от 13 до 67 сут.

Заключение. Производные сульфонилмочевины при внесении в почву претерпевают трансформации под действием химических, физических и биологических факторов. Механизмы трансформации и деградации, в первую очередь, зависят от структуры гербицида, типа почвы, влажности, количества солнечных дней, а самое главное, от состава почвенной микробиоты. В связи с тем что гербициды ряда сульфонилмочевины находят все большее применение в Республике Беларусь, а имеющихся сведений по токсичности интермедиатов деградации и биодеградации, а также о механизмах этих превращений недостаточно, представляется целесообразным провести исследования в этом направлении на базе РУП «Институт защиты растений», Белорусского государственного

технологического университета и химического факультета Белорусского государственного университета в рамках ГППИ «Новые биотехнологии».

Литература

1. Sulfonylurea herbicides / M. H. Russell [et al.] // J. The Royal Society of Chemistry. – 2002. – P. 166–173.
2. Action mechanisms of acetolactate synthase-inhibiting herbicides / Q. Zhou [et al.] // Pesticide Biochem. and Physiol. – 2007. – Vol. 89. – P. 89–96.
3. Influence of pH and irradiation wavelength on the photochemical degradation of sulfonylureas / E. Vulliet [et al.] // J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2004. – Vol. 163. – P. 69–75.
4. Игнатовец, О. С. Деградация сим-триазинных гербицидов представителями рода *Pseudomonas*: дис. ... канд. биол. наук: 03.02.08 / О. С. Игнатовец; БГТУ. – Минск, 2009. – 135 л.
5. Leaching and degradation of ethametsulfuron-methyl in soil / Y. Si [et al.] // Chemosphere. – 2005. – Vol. 60. – P. 601–609.

Поступила 07.03.2011