О.С. Игнатовец, Т.И. Ахрамович, В.Н. Леонтьев (БГТУ, г. Минск) АНАЛИЗ СИМ-ТРИАЗИНОВЫХ ГЕРБИЦИДОВ И ИХ МЕТАБОЛИТОВ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ

Сим-триазиновые гербициды применяются, в основном, для борьбы с сорными растениями на посевах ряда полевых и овощных культур. По масштабам производства и потребления сим-триазины — одна из ведущих групп гербицидов. [1]. В результате их многолетнего повсеместного применения и высокой персистентности весьма реальна опасность стойкого загрязнения почвы, как сим-триазинами, так и токсичными продуктами их трансформации. В связи с этим актуальны исследования, направленные на разработку методов определения содержания гербицидов и их метаболитов в почве и других объектах окружающей среды. В настоящее время в качестве метода анализа большинства сим-триазиновых гербицидов применяется газожидкостная хроматография, но данный метод не позволяет идентифицировать промежуточные продуты деградации.

В качестве объектов исследований были использованы симазин (2-хлор-4,6-бис(этиламино)-симм-триазин) и прометрин (2-метилтио-4, 6-бис(изопропиламино)-симм-триазин, которые были получены из технических препаратов перекристаллизацией из ацетона. Ранее нами были выделены чистые культуры микроорганизмов, способные полностью разлагать данные гербициды [2]. При изучении механизмов деградации прометрина и симазина в разных системах (периодическое культивирование и модельные почвенные системы) нами был разработан метод идентификации промежуточных продуктов биотрансформации, а также количественного определения анализируемых пестицидов.

Экстракцию гербицидов и их метаболитов из модельных почвенных систем осуществляли метанолом, из культуральной жидкости – диэтиловым эфиром. Метанольную фракцию центрифугировали, супернатант анализировали с помощью высокоэффективной жидкостной хроматомасс-спектрометрии. Эфирную фракцию сушили безводным сульфатом натрия, эфир упаривали, а остаток растворяли в подвижной фазе и подвергали хроматографическому анализу.

Аналитическую ВЭЖХ проводилась на хроматографе Waters (США), с использованием колонки BDS HYPERSIL С 18, 250х4,6 мм, 5 мкм (Thermo Electron Corporation). В качестве подвижной фазы использовали смесь деионизированной воды и ацетонитрила, с 0,1% муравьиной кислоты (v/v). Оптимальное разделение симазина и проме-

жуточных продуктов его деградации наблюдали при следующем составе элюирующей смеси: 0-5 мин — содержание ацетонитрила изменяли от 50 до 80%, 5-10 мин — поддерживали на уровне 80%, 10-15 мин — линейно увеличивали до 100%, 15-40 мин — поддерживали на уровне 100%. Регистрацию осуществляли при помощи диодномитричного детектора PDA 996 в диапазоне длин волн 200-400 нм. Объем пробы — 25 мкл. Скорость подачи элюента — 0,7 мл/мин.

При разделении прометрина и продуктов его деградации в качестве подвижной фазы применяли смесь 0,05М аммоний ацетатного буфера (рН 5,2) и метанола с 0,1% муравьиной кислоты (v/v). Условия элюирования: 0-5 мин — содержание метанола поддерживали на уровне 80%, 5-10 мин — линейно увеличивали с 80 до 100%, 10-25 мин — поддерживали на уровне 100%. Количественное определение гербицилов проводили методом абсолютной калибровки. Для построения калибровочного графика использовали стандартные растворы аналишруемых гербицидов.

Регистрацию масс-спектров осуществляли в режиме отрицательных и положительных ионов с помощью масс детектора "Waters Micromass ZQ-2000" (ионизация — ESI). Обработку результатов осуществляли при помощи пакета «Mass Lynx».

При микробной деградации прометрина нами идентифицировапы три метаболита: сульфооксид (m/z 258,1) и сульфон прометрина (m/z 274,8), а также циануровая кислота (m/z 130,2). Симазин подверпется трансформации штаммом-деструктором с образованием двух стойких интермедиатов. На первой стадии биодеградации симазина образуется его гидроксипроизводное, имеющее молекулярный ион с m/z 184,5. На следующих стадиях деградации образуются 2-окси-4,6бис(амино)-симм-триазин и циануровая кислота.

Таким образом, метод ВЭЖХ-МС позволяет однозначно идентифицировать гербициды триазинового ряда и их метаболиты в природных средах.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Триазиновые пестициды: структура, действие на живые организмы, процессы деградации. / О.Н. Горбатова [и др.]. // Успехи био-погической химии. 2006. Т.46. С. 323-348.
- 2 Механизм деградации симазина бактериями рода Расиdomonas. / О.С. Игнатовец [и др.]. // Доклады НАН Беларуси. 2007. Т. 51, № 2. С.61-64.