

## ОБНАРУЖЕНИЕ МАЛАТИОНА И ЕГО ДЕТОКСИКАЦИЯ С ПОМОЩЬЮ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

*В. А. Давтян<sup>2</sup>, Г.О. Торосян<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup>Национальный политехнический университет Армении, г. Ереван, Армения

\*e-mail: [gagiktorosyan@seua.am](mailto:gagiktorosyan@seua.am)

<sup>2</sup>Агентство по управлению водными ресурсами Министерства охраны природы, г. Ереван, Армения

Поступила в редакцию 29.01.2018 г.

Приведены результаты исследований по обнаружению и детоксикации фосфорорганического пестицида – малатиона (МЛТ), представляющего опасность в связи с его интенсивным использованием в сельском хозяйстве и последующим быстрым распространением в окружающей среде. Для обнаружения МЛТ применен гибридный метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией. Детоксикацию МЛТ предложено проводить с помощью щелочного гидролиза. Показано, что в ходе щелочного гидролиза происходит детоксикация МЛТ по типу реакции Гофмановского расщепления ониевых соединений, что позволяет избежать образования крайне токсичного соединения малаоксона.

*Ключевые слова:* фосфорорганические соединения, малатион, окружающая среда, обнаружение, удаление, щелочное расщепление, ВЭЖХ-МС, ВЭЖХ-МС/МС, детоксикация.

### ВВЕДЕНИЕ

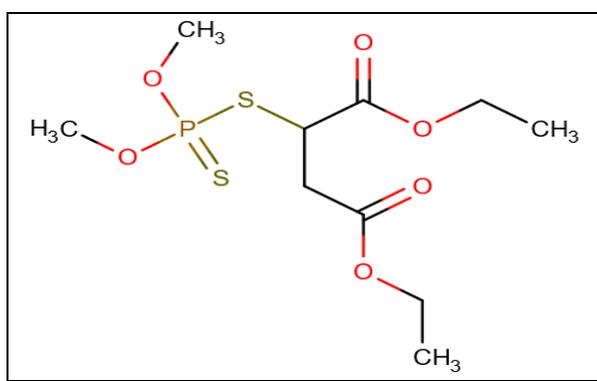
Безопасность окружающей среды, подвергшейся воздействию пестицидов, является важной проблемой. Используемые в настоящее время пестициды достаточно разнообразны по своему составу и свойствам - они относятся как к неустойчивым, относительно быстро водо- и биоразлагаемым соединениям в окружающей среде, так и к устойчивым к разложению веществам.

Пестициды на основе фосфорорганических соединений (ФОС) широко используются в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями. Чрезмерное использование этих веществ создает ряд серьезных экологических проблем - загрязнение воздуха, водных и наземных экосистем. Устойчивость пестицидов в окружающей среде определяется физико-химическими свойствами соединений, количеством и способом их применения, свойствами окружающей среды.

Переходя в водную среду, пестициды из ряда ФОС – фосфорорганические пестициды (ФОП) претерпевают изменения, которые в значительной степени зависят от кислотно-щелочных свойств водной среды. Известно, что деградация ФОП в щелочных илах выше, чем в кислых. Также известно, что разложение

пестицидов замедляется, если они находятся в экосистеме рядом с поверхностно-активными веществами (ПАВ) [1].

Малатион (МЛТ) относится к наиболее интенсивно используемым пестицидам (мировое производство МЛТ составляет 50-60 тыс. тонн/год), что обусловлено как его высокой активностью, так и низкой токсичностью и меньшей устойчивостью по сравнению с другими фосфорорганическими пестицидами ( $LD_{50} = 400-1400$  мг/кг для крыс) [2-4]. МЛТ зарегистрирован для использования в сельском хозяйстве с целью уничтожения комаров, долгоносиков, плодовой мушки, а также других насекомых в пищевых, кормовых и декоративных культурах при их хранении, а также в санитарно-медицинских целях при дезинфекции и др. [5]. Химическая структура МЛТ представлена на рис. 1. МЛТ является действующим веществом препаратов Карбофос, Фуфанон, препарат 4049 и др.).



**Рис. 1.** Химическая структура малатиона (полное химическое название - О,О-диметил-8-(1,2-бис-этоксикарбонилэтил)дитиофосфат).

Малатион, как и другие пестициды, может попадать в воду в результате его вымывания из почвы, а также при смыве с растений. Это подвижное вещество очень быстро распространяется в окружающей среде, переходя из почвы в воду или наоборот [1].

В продолжение исследований [5] по использованию, поглощению и превращениям малатиона, проводились работы по обнаружению следов этого вещества в экосистеме, а также его детоксикации водно-щелочным разложением.

Для решения проблемы обнаружения следов МЛТ наше внимание было обращено на использование современного гибридного метода высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим (ВЭЖХ-МС) и тандемным масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС/МС) [5]. Этот метод широко используется для научных и практических целей. В последние годы метод стал инновационной аналитической процедурой, широко применяемой в медицинской практике и в фармацевтике. По мере его развития метод начинает находить практическое применение и в других отраслях человеческой жизнедеятельности [6].

Известно, что эфиры фосфорных кислот легко подвергаются гидролитическому или окислительному расщеплению, что приводит к

детоксикации соединений [7]. В то же время производные дитиофосфорных кислот (в настоящем случае малатион) могут окисляться с образованием более токсичных соединений –P=O аналогов, в случае малатиона до малаоксона [7].

Разложение малатиона с целью детоксикации возможно рассмотреть с двух позиций:

1. Прямое расщепление соединения в водной среде.
2. Прямое расщепление после окисления в водной среде.

В настоящей работе рассматривается возможность использования вышеупомянутого быстрого и чувствительного метода ВЭЖХ-МС, ВЭЖХ-МС/МС для обнаружения пестицидов, в данном случае малатиона, а также возможность детоксикации малатиона методом прямого расщепления, исходя из того факта, что деградация ФОП проходит быстрее в щелочной среде.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

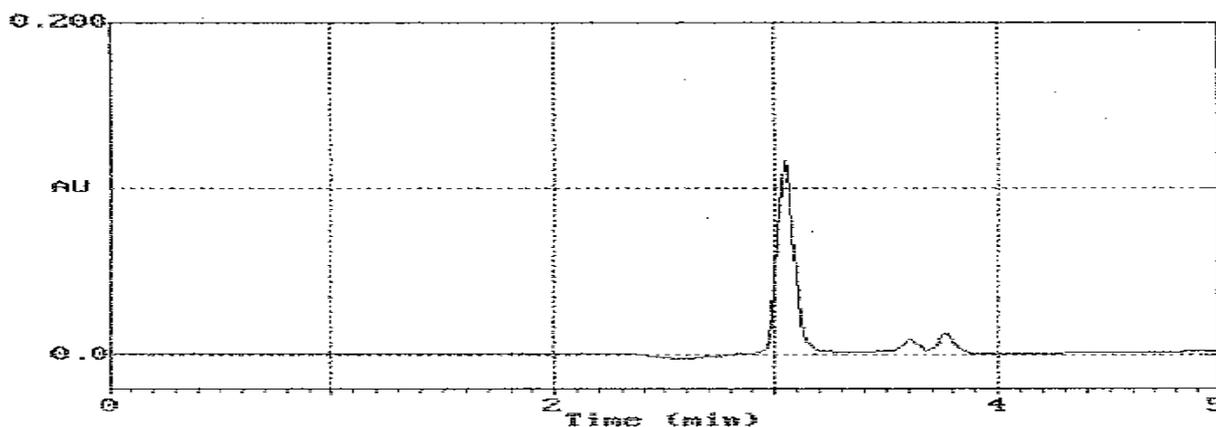
Для проведения исследований были использованы следующие материалы и методы.

**Малатион** (карбофос, сумитокс, фостион, цитион, О,О-диметил-8-(1,2-бис-этоксикарбонилэтил)дитиофосфат. Молекулярная масса 330,4. Бесцветная жидкость, т. кип. 156-157°C при 93 Па (0,7 мм рт.ст.) и 120°C при 0,2 мм рт.ст., плотность при 25°C 1,23 г/см<sup>3</sup>. Растворимость в воде 145 мг/л, хорошо растворим в этаноле, ацетоне, дихлорэтане и других органических растворителях. Малатион медленно гидролизуетс водой, лучше гидролизуетс в кислой и щелочной средах.

Исследования по обнаружению МЛТ проводили с использованием хроматографа системы Shimadzu Nexera X2 Ultra, (США), что обеспечивает быстрое, чувствительное определение вещества.

Ранее [4] наличие МЛТ в водной фазе определяли с помощью газового хроматографа GC/MS Varian-3900 (США) с насыщенным детектором Varian Saturn 2100Т и капиллярной колонкой Varian Silica CP-Sil 8, а также оно было уточнено с помощью ВЭЖХ с “С-18” колонками 4,6 мм x 25 см (наполнитель Agilent J & W CP-Sil 8 CB, полидиметилсилоксан, содержащий 5% фенильных групп). Метод ВЭЖХ показал себя более эффективным для обнаружения малаоксона – кислородного аналога МЛТ при использовании ультрафиолетового детектора, методом VAM 008 – 02.

В настоящей работе для определения МЛТ в количестве 1 нг/мл (рис. 2) были использованы колонки: Superiorex (150 мм x 4,6 мм, наполнитель мономерный октадецилсилан, размер частиц 5 x 10<sup>-6</sup> м) (Shiseido) и с мобильной фазой метанол (100%), скорость протекания 1,0 мл/мин, температура – комнатная.



**Рис. 2.** Жидкостная хроматограмма малатиона.

Масс-спектрометрические исследования проводили с помощью прибора Sciex Triple Quad™ 4500 Tandem Quadrupole Mass Spectrometer. Настройку масс-спектрометрических параметров для МЛТ проводили в положительном и отрицательном режимах ионизации. Фрагментация МЛТ инициировалась электронным ударом. МЛТ растворяли в смеси 0,1% метанола и муравьиной кислоты (разбавленной до конечной концентрации 0,1 об.%), взятых в соотношении 1 : 1. В масс-спектрометр вводили раствор, в котором концентрация МЛТ составляла 1 нг/мг при скорости потока 7 мкл/мин.

**Щелочной гидролиз малатиона.** Смесь из 16,5 г (0,05 мол) МЛТ и 20 г Н-клиноптилолита растворяли в 60 мл дистиллированной воды, добавляли 3,36 г (0,06 мол) КОН в 10 мл воды и интенсивно перемешивали в течение 6 часов на магнитной мешалке при комнатной температуре (~25°C). Далее, образовавшиеся продукты реакции экстрагировались диэтиловым эфиром (по 20 мл эфира, 3 раза). После высушивания эфирного экстракта на сульфате магния, эфирный экстракт перегонялся. Остаток был подвергнут перегонке. В результате было получено вещество в количестве 1,6 г с т. кип. 102-104°C/20мм рт.ст., Rf 0.65 (бензол : диэтиловый эфир = 1 : 3, проявление парами иода), ИК спектр: 1130, 1390, 1640, 1720, 1780, 1830 см<sup>-1</sup>. Согласно полученным данным, соединению, по-видимому, можно приписать формулу диэтилового эфира малеиновой (фумаровой) кислоты.

Хроматографические исследования проводились при использовании высокоэффективного жидкостного хроматографа Shimadzu UHPLC (США), Детектор УФ-254 нм.

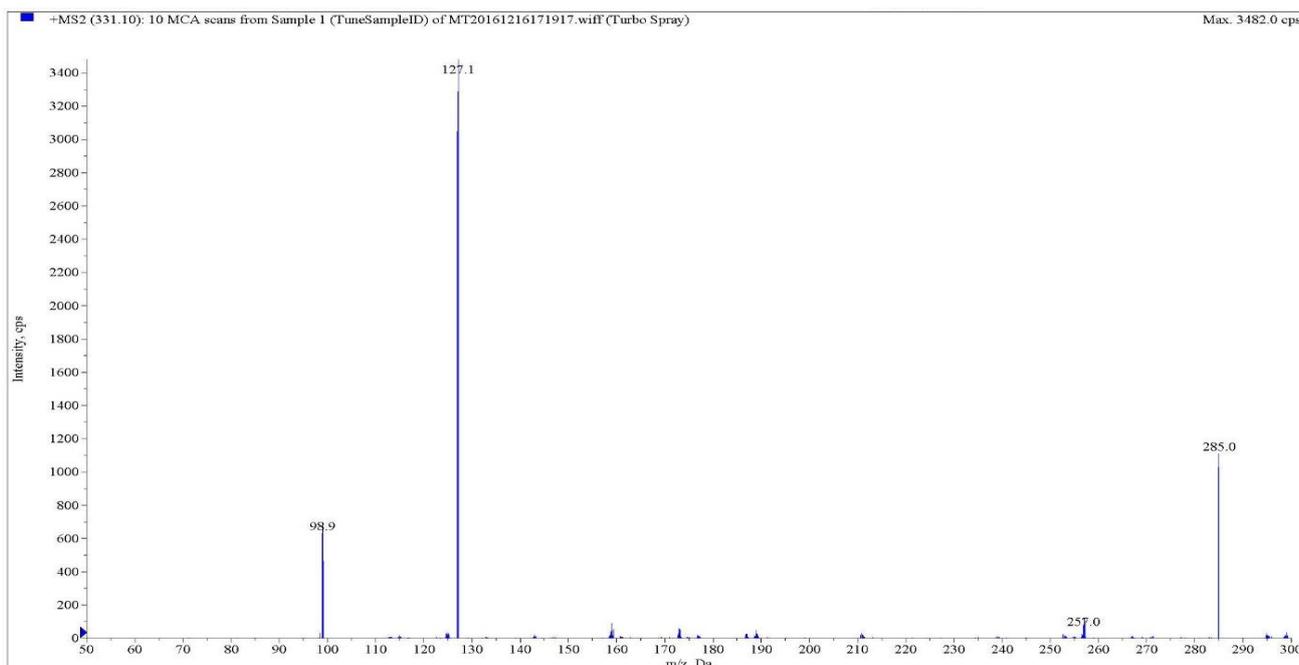
УФ спектр 30%-ного водного раствора малатиона имел максимумы поглощения в области 302, 340 и 398,5 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе для обнаружения МЛТ была применена комбинация методов ВЭЖХ и тандемной масс-спектрометрии (Triple Quad Tandem MS (MS/MS)), что позволило получить более селективный масс-спектр характерных ионных фрагментов по сравнению с получаемыми

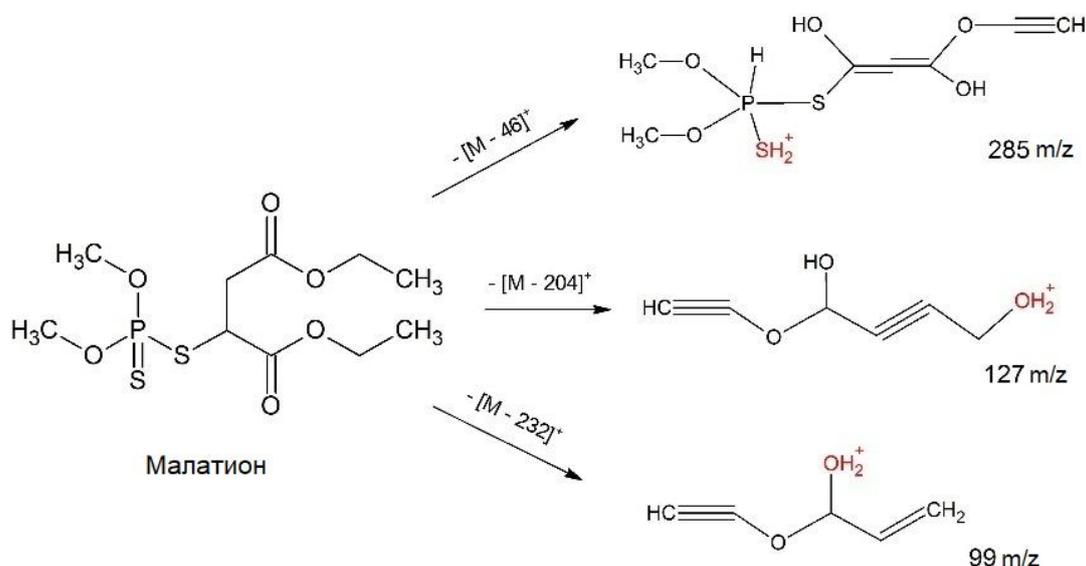
## ОБНАРУЖЕНИЕ МАЛАТИОНА И ЕГО ДЕТОКСИКАЦИЯ

традиционными способами детектирования. Типичный полученный масс-спектр МЛТ представлен на рис. 3. Основной движущей силой фрагментации МЛТ является ее катион-радикальный характер, который накладывается на особенности структуры МЛТ. В спектре наблюдаются ионные пики в области 98,9 и 285,0  $m/z$ , соответствующие деструктурированному МЛТ. Фрагментация дала также преобладающую однозарядную протонированную частицу  $[M + H]^+$  - ионы при  $m/z$  331,1 (в режиме Q1 полного спектра сканирования). В этом же режиме наблюдались наиболее обильные и последовательные ионы при  $m/z$  127,1.



**Рис. 3.** Масс-спектр малатиона.

На основании полученных результатов фрагментацию малатиона можно описать следующей схемой (рис. 4):

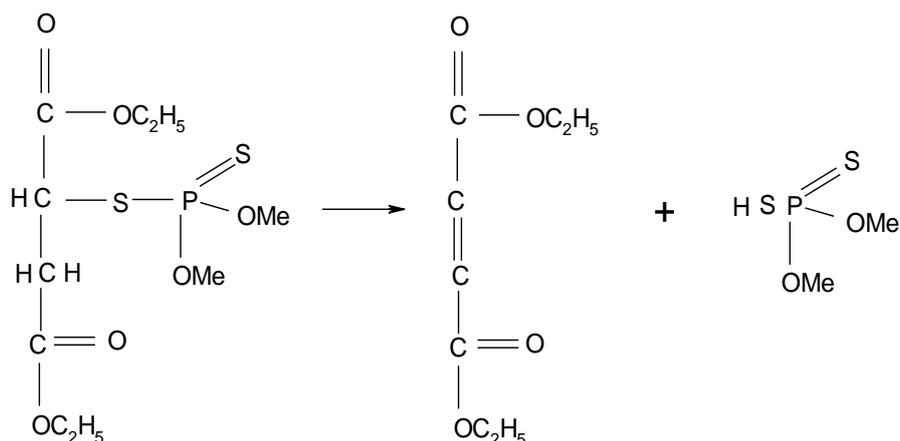


**Рис. 4.** Схема фрагментации малатиона.

Известно, что эфиры фосфорных кислот легко подвергаются гидролитическому или окислительному расщеплению, приводящему к детоксикации соединений [3]. В то же время производные дитиофосфорных кислот (в данном случае малатион) окисляются с образованием более токсичных соединений  $-P=O$  аналогов, в случае малатиона до малаоксона [3]. Следует отметить, что детоксикация последних протекает быстрее дитиоаналогов.

В данной работе было исследовано расщепление изучаемого соединения в водно-щелочной среде. В результате расщепления МЛТ в водно-щелочной среде было получено индивидуальное вещество - диэтиловый эфир малеиновой (фумаровой) кислоты. Исходя из этого, можно предположить, что расщепление происходит как отщепление второго атома водорода от атома серы - по типу Гофмановского расщепления ониевых соединений. Важно отметить, что в результате проведения щелочного гидролиза малатион подвергается детоксикации, в ходе которой не образуется крайне токсичный малаоксон.

На основании полученных результатов деградацию малатиона можно описать следующей схемой (рис. 5):



**Рис. 5.** Водно-щелочное расщепление малатиона.

Полученные результаты можно применять на практике для удаления следов малатиона на объектах его производства и хранения, а также в местах обработки с его помощью плодоовощной продукции, проводя их опрыскивание водно-щелочным раствором едкого кали или натрия.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в настоящем исследовании результаты свидетельствуют о том, что следы малатиона в окружающей среде можно с высокой точностью обнаружить методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией. Представленный метод позволяет обнаружить МЛТ в диапазоне концентраций 1 – 500 нг/мл. Удаление МЛТ

можно проводить путем опрыскивания его следов водным раствором щелочи при температуре окружающей среды ~25°C.

Список литературы:

1. Шевченко М.А., Таран П.Н., Гончарук В.В. Очистка природных и сточных вод от пестицидов. Л.: Химия, 1989.
2. О'Брайн Р. Токсичные эфиры кислот фосфора. Пер. с англ. М.: Мир, 1964. С. 641.
3. Мельников Н.Н., Волков А.И., Короткова О.А. Пестициды и окружающая среда, М.: Химия, 1977. С. 234.
4. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1967. С. 361.
5. Торосян Г.О., Алексанян Г.О., Давтян В.А. // Экологический вестник Северного Кавказа. 2016. Т. 12. № 2. С. 62.
6. Adaway J.E., Keevil B.G., Owen L.J. // Ann. Clin. Biochem. 2015. V. 52. P. 18.
7. Wolfe N.R., Gordon J., Baughman G., Cline D. Washington: Environmental Protection Agency, 1976. EPA/600/J-77/003 (NTIS PB 266310).

---

## DETECTION AND DETOXICATION OF MALATHION IN THE ENVIRONMENT

*V. A. Davtyan<sup>2</sup> and G. O. Torosyan<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup>National Polytechnic University of Armenia, Yerevan, Armenia,  
\*e-mail: gagiktorosyan@seua.am

<sup>2</sup>Water Resources Management Agency of the Republic of Armenia Ministry of Nature Protection,  
Yerevan, Armenia

Received January 29, 2018

**Abstract** – The results of studying detection and removal of organophosphorus pesticide chemical - malathion are presented taking into consideration its potential hazard due to an intensive use in agriculture followed by rapid spread in the environment. Detection of malathion can be carried out by a highly effective HPLC-MS/MS hybrid method, while detoxification can be performed by means of alkaline hydrolysis. It is shown that the alkaline hydrolysis results in the malathion detoxification through the Hoffmann splitting reaction of onium compounds, thus avoiding the formation of an extremely toxic malaoxon compound.

**Keywords:** organophosphorus compounds, malathion, environment, detection, removal, alkaline cleavage, HPLC-MS, HPLC-MS/MS method, detoxification.