

ОРГАНИКАЛЫҚ ЕРІТКІШТЕРМЕН СОРЫНДЫЛАТЫН УЫТТЫ
ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ ӘСЕРЛІ ЗАТТАР ТОБЫ

ПЕСТИЦИДТЕР

Будем **тверды** в достижении цели
и **мягки** в средствах ее достижения.

Акватива



Пестицидтердің жіктелуі

- **Пестицидтер** – ауылшаруашылығында өсімдіктерді әртүрлі зиянкестерден және арам шөптерден қорғайтын, **адамдар мен жануарлардың гигиенасында қолданылатын химиялық құралдар.**
- Жалпы «**пестицид**» термині тіршілікке зиянкестерімен күресетін, оларды жоятын әртүрлі заттарды қамтиды

- Пестицидтердің, адамдар қолданысындағы басқа химиялық заттардан айырмашылығы: адамдар мен тіршілік ортасына **потенциалды қауіптілігі, биосферада айналымда болуы.**
- **Дүние жүзінде мыңдаған пестицидтер қолданыста.**
- **Олардың қолданыстағы аттары Халықаралық стандартау ұжымында (Standardisation Organisation – ISO).**

- **Пестицидтердің жіктелуі:**

- қолданысы бойынша,

- зиянкестің ағзаға ену қабілетіне байланысты,

- зиянкестіктің сипаты және механизмі бойынша,

- уыттылық және басқа белгілер бойынша.

Пестицидтерге:

- **Өсімдіктер тіршілігін қолдайтын және баяулататын химиялық құралдар (регуляторы роста растений),**
- **Өсімдіктердің жапырағын аластайтын препараттар (дефолианттар),**
- **Өсімдіктерді құрғататын препараттар (десиканттар),**
- **Репелленттер және аттрактанттар.**

Инсектицидтер

- **Контактылы әсерлі** – жәндіктермен жанасу кезінде өлтіреді.
- **Ішекке әсерлі** – жәндіктің ішек жолына түскеннен кейін өлтіреді.
- **Жүйелі әсерлі** – өсімдік бойына сіңу арқылы оның зиянкесін жояды.
- **Фумиганттар** – газ түрінде зиянкестің демалыс мүшелері арқылы әсерлі.

-

Гербицидтер

- **Контактылы**- арам шөптерге жанасу кезінде әсерлі.
- **Жүйелі** - өсімдік бойына сіңу арқылы оның зиянкесін жояды
- **Топырақ арқылы** – өсімдіктің тамыр жүйесіне немесе тұқымдарға әсерлі.
- **Таңдамалы әсерлі** – зиянды өсімдіктердің тек нақты жеке түрлеріне әсерлі
- **Жаппай** - өсімдіктердің барлығын жояды

Фунгицидтер

- **Контактылы** - патогендік саңырауқұлақтар мен күресте қолданады.
- **Жүйелі** - өсімдіктің бойына сіңу арқылы патогенді саңырауқұлақтарды жояды,
- **Қорғаушы әсерлі** - патогенді саңырауқұлақтардан қорғайды

Басқа топтар

- **Ларвицидтер** - жұлдызқұрттарды және баланқұрттарды, бунақденелілерді жояды
- **Акарицидтер (органотины)** -. Өсімдіктердегі тас кенелерді жояды
- **Овицидтер** - Зиянды жәндіктердің жұмыртқаларын және тас кенелерді жояды.
- **Нематоцидтер (фораттар)** – жұмыр денелі құрттарды жояды.
- **Зооцидтер, және родентицидтер** -Кеміргіштерді жояды
- **Моллюстицидтер (никлозамидтер)** - Моллюскаларды жояды
- **Бактерицидтер** - Ауру тудыратын бактерияларды жояды.

Пестицидтерді уыттылығы бойынша жіктеу

- **Пестицидтер биологиялық белсенділігіне байланысты адамдар мен жануарларға уытты, нәтижесінде адамдар улануы және өлімі орын алады.**
- **Пестицидтердің уыттылық дәрежесі олардың ағзаға түсу жолына және ағзаның ерекшелігіне және басқа жағдайларға байланысты.**

• **Қауіпсіздік дәрежесі бойынша жіктеу ДДҰ ұсынған егеуқұйрықтарға пестицидтерді ендіру және олардың агрегаттық күйлеріне негізделген LD_{50} мәтіні бойынша**

• **Қауіпсіздік дәрежесі LD_{50} егеуқ, мг/кг масса , пероралды, қатты**

- | | |
|-------|----------------|
| • IA | 5 және одан аз |
| • IB | 5 – 500 |
| • II | 50 – 500 |
| • III | 500 шамасында |
| | 2000*жоғары |

* Кейбір препараттарға

Пестицидтердің қауіптілігі тәуелді :

- табиғатына,
- агрегаттық күйіне (сұйықтар қаттылардан қауіптірек),
- жанасу ұзақтығына,
- ұшқұрлығына,
- персистенттілігіне,
- кумуляцияға

Химиялық құрылысы негізінде жіктеу

Химиялық құрылысы негізінде пестицидтерді **В** екі топқа бөледі:

- **Табиғаты бейорганикалық** (мышьяк, таллий, мыс, күкірт т.б.),
- **Табиғаты органикалық** (синтетикалы және табиғи).
- **Металлоорганикалық қосылыстар, алкилсынапты фунгицидтер.**

- Органикалық пестицидтер **класстары** және **подкласстары** (хлорорганикалы қорсылыстар – **ХОҚ**, фосфорорганикалы – **ФОҚ** синтетикалы пиретроидтар – **СП**, **карбаматтар жәнет.б.**).
- Бір топтағы химиялық құрылысты препараттар әртүрлі бағытта әсерлі және бөлек уытты.

Пестицидтердің қолданыстағы түрлері

- **Препараттардың эффективтілігі тек белсенді заттарға ғана емес, олардың препаратты түрлеріне және қолданыс жағдайына байланысты.**
- **Препараттар түрлері:**
 - **суланатын ұнтақтар,**
 - **эмульсиялық концентраттар,**
 - **гранулденген препараттар,**
 - **микрокапсулденген препараттары,**
 - **ерітінділер,**
 - **аэрозолдар және басқалар.**

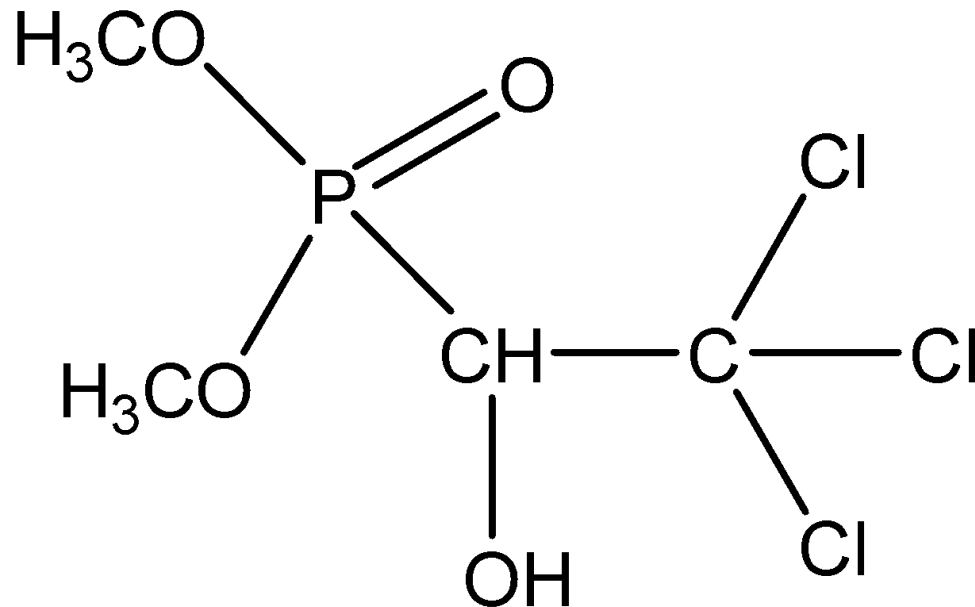
Пестицидтерге қойылатын негізгі талаптар

- **Адамдар мен жануарларға төмен уыттылық;**
- **бластомогенді, тератогенді, мутагенді, эмбриотоксинді т.б. жағымсыздықтар тудырмауы;**
- **Кумулятивтік басымдылығы болмауы;**
- **Табиғи жағдайда 2 жыл көлемінде уытсызданып ыдырауы**

Фосфорорганикалық пестицидтер

- Фосфорорганикалық пестицидтер препараттары (ФОП) көп тоннажды өнімдер және 100 данадан асады
- **Фосфон қышқылы туындылары:**

Хлорофос (1-гидрокси-2,2,2-үшхлорэтил-О,О-диметилфосфонат) (**инсектицид**). Крист. түссіз зат, б.т. . 82-83 °С.



Хлорофос:

**1952 ж синтезделген. Крист. түссіз зат, б.т. .
82-83 °С.**

**суда ериді, органикалық еріткіштерде
жақсы ериді,**

**pH >5,4 хлорофос дихлофосқа (ДДВФ) және
НСІ ыдырайды.**

сандық мөлшері -

динитрофенилгидразинмен, ФЭК (қызыл түс).

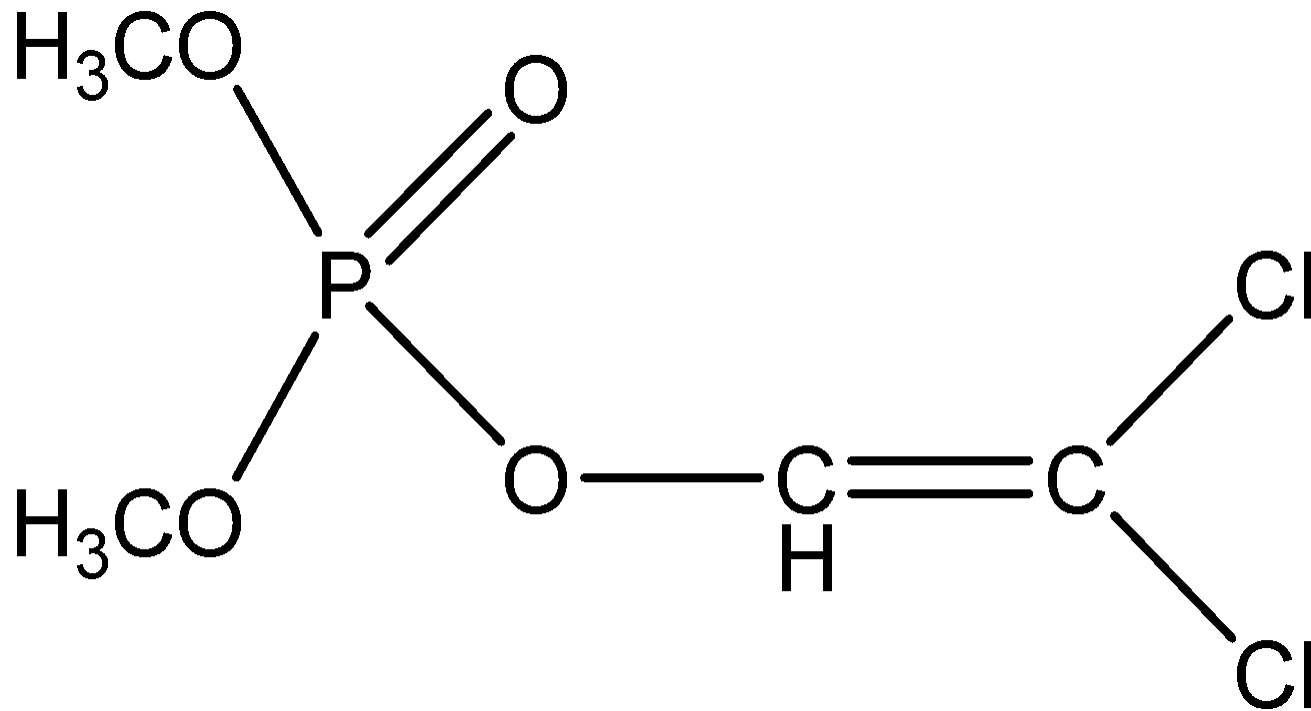
уыттылығы 3 топ – антихолинэстеразды

Тұрақтылығы 5-6 топ.

. Улану – суицидалды немесе кездейсоқ.

- **Орто-фосфор қышқылы туындылары:**

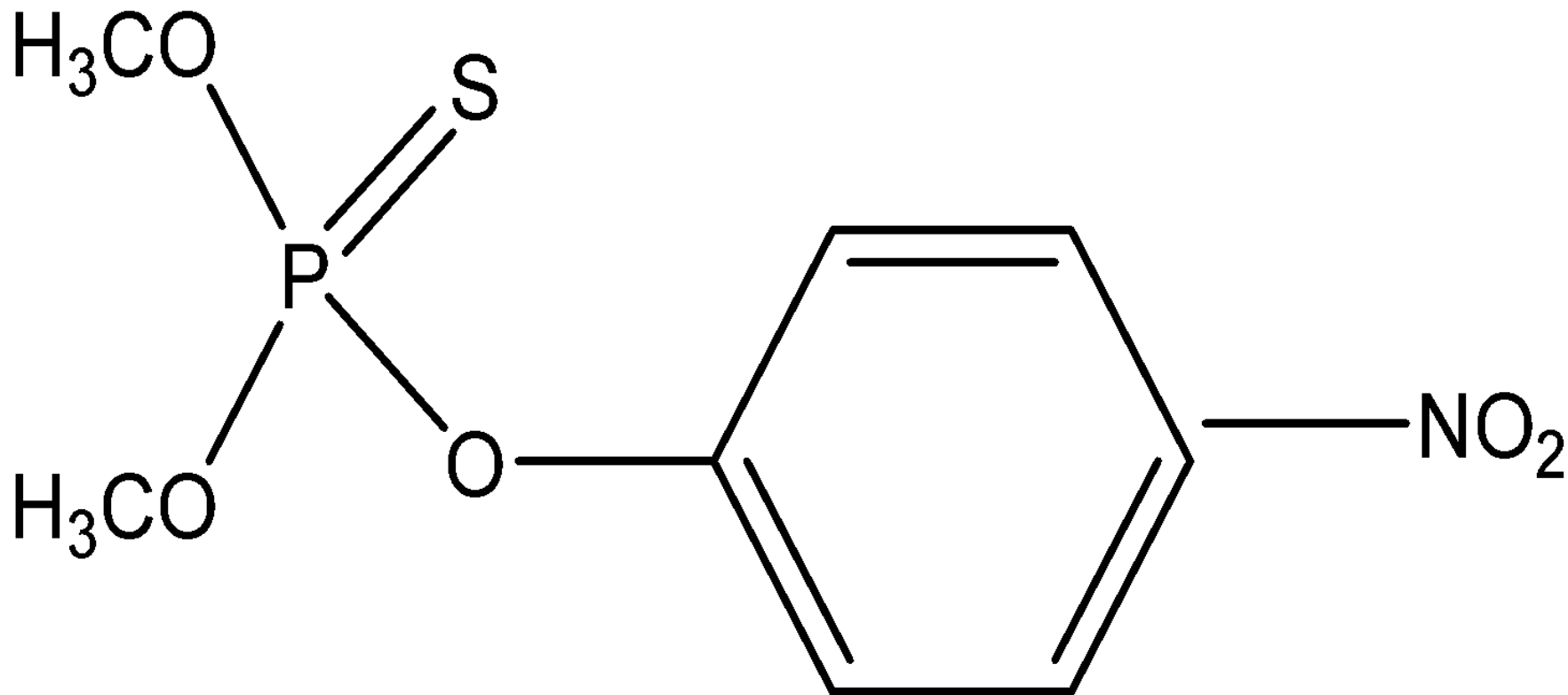
Дихлофос О-(2,2-дихлорэтинил)-диметилфосфат
(жануарлардың ішек ауруларына қарсы).



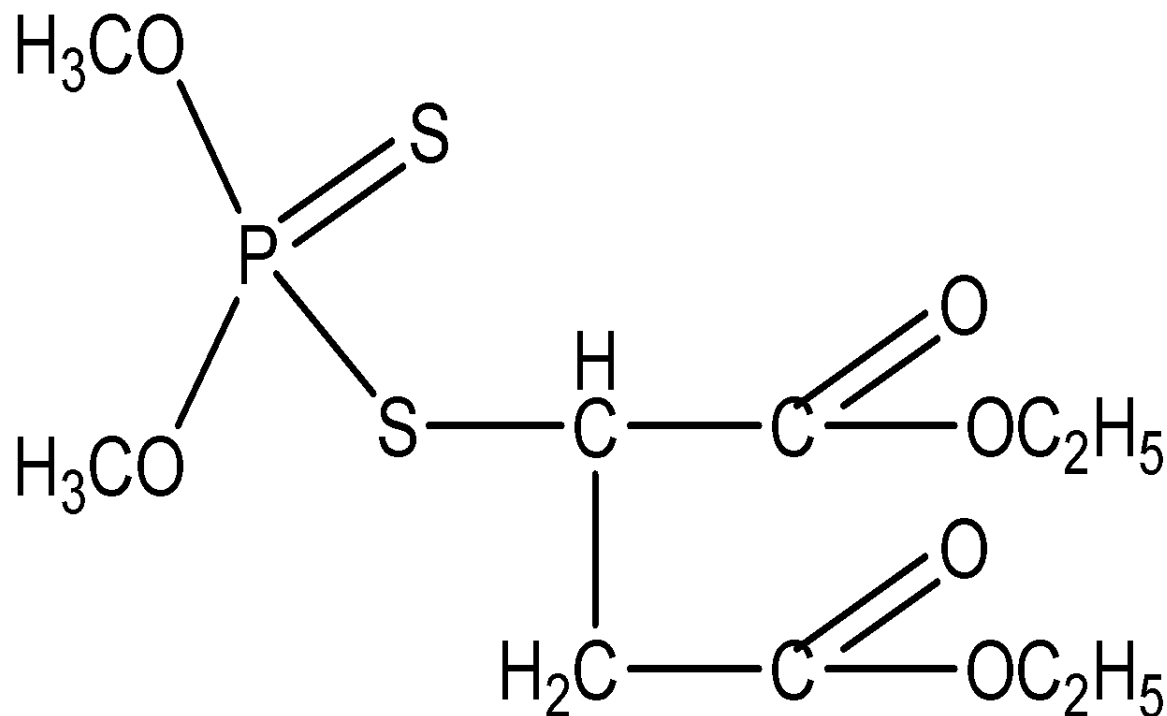
- **Дихлофос** хлорофостың метаболиті.
- **1965 ж. синтезделген.**
- **Түссіз сұйық,**
- **Суда аз ериді, ал органикалық еріткіштерде.....? .**

- Тиофосфор қышқылы туындылары:

Метафос – О,О-диметил-О,п-нитрофенилтиофосфат
– инсектицид (для защиты бобовых, ягодных культур и риса). Сипаттау!



- Дитиофосфор қышқылы туындылары:
- **Карбофос** – О,О-диметил-S-(1,2-диэтоксикарбонилэтил)дитиофосфат (**малатион**)
(инсектицид, акарицид)



Клиникалық көріністер:

Холинэстераза белсенділігі басылады, ацетилхолин мөлшері.

Симптомдары: әлсіздену, шаршау, қозғалу мүмкіншілігінен ажырау (адинамия).

- **Бас ауыруы** Головная боль, шум в ушах. Провалы в п іамяти. Расстройства сознания, речи.
- **Потеря аппетита. Тошнота, многократная рвота. Спазмалитические доли в животе.**
- **Характерно обильное слюноотечение, потливость ладоней, холодный пот на лбу. Лицо отёчное. Слезотечение. И т.д.**
- **Причиной смерти является, в основном, паралич дыхательного центра.**

Физические свойства

- Түссіз немесе сарғыш-қоңыр кристаллды заттар, майлы сұйық түрінде жиірек. Әрқайсысының өзіне тән иісі **(пияз) бар.** **Органикалық еріткіштерде** жақсы ериді, керісінше суда ерімейді.
- сулы ортада гидролизге түседі, **(сілтілі ортада гидролиз жоғары).**
- Препараттарды - жою сілтілі ортада жүргізіледі.

- **ФОҚ барлық ағзаларда, құрылымдарда холинэстераза (ХЭ) белсенділігін тежейді, әсіресе ОЖЖ.**
- **Тері арқылы сіңеді.**
- **Барлық мембраналар арқылы өте алады.**
Улану: асқазан-ішек жолы немесе тыныс ағзалары арқылы.
- **Сіңу үрдісі ауыз қуысынан басталып, асқазанда және ішек жолнда**
- **Қанмен барлық ағзаларға, тіндерге тарайды.**
- **Бүйректе, бауырда, өкпеде және ішекте мол жинақталады.**

- **Ағзада жеңіл ыдырайды, күрделі эфирлер гидролизге түседі, күкірт атомы және галогендерге ыдырайды.**
- **Метаболиттері уыттырақ болуы мүмкін.**
- **50 % ағзадан нативті түрінде, 25 % тыныс жолы арқылы, 30 % зәрмен шығарылады.**
- **50 % бауырда метаболизденеді, зәрмен шығады.**

Оқшаулау

- Ағзадан және тіндерден полярлы емес еріткіштермен, диэтил эфирі, гексан, гептан, **хлороформ** сорындылау.
- Нысандар ұсақталынады, қышқылдандырылады және **полярлы емес еріткіштермен** сорындыланады.
- Сорындыдан еріткіш айдалынады, буландырылады, қалдықпен анықтау, сапалық реакциялар жүргізіледі. Хроматографиялық әдістер тиімді.
- Қалдықты суда немесе органикалық еріткіштерде ерітеді.

Әдістеме:

- **50 г биоматериал ұсақталынады және 3 рет ацетон-этанол-су = 1,5:1,5:1 қоспасымен сорындыланады.**
- **Сорындылар біріктіріледі. рН=5 хлороформмен рэкстракция жүргізіледі. Сорынды буландырылады.**
- **Зәрден: зәрді рН 5 дейін қышқылдайды. хлороформмен немесе диэтил эфирімен сорындыланады. Еріткішті буландырады.**

Жұқа қабатты хроматография

- Қалдықты силикагель бетті пластинкаға отырғызамыз.
- еріткіш гексан : ацетон (2:1) немесе бензол.
- Детекция: **бром булары** (ФОП және метаболиттері).
- **FeCl₃** и сульфосалицил қышқылымен өңдегенде → **фосфат-ионды қосылыстар сары дақтар синий фон.**

Идентификация:

3 пластинка.

- **детекция:**

- **1- пластинка** PdCl_2 немесе AgNO_3 бромфенол көгі - **S-** құрамды пестицидтер (лимон қышқылымен өңдегенде лиловый түс шығады),

- **2- – NaOH** спиртті ерітіндісі, **нитро-топты** пестицидтер – **ашық сары** дақтар.

- **3 – резорциннің сілтілі** ерітіндісі – **хлорофос** , **дихлорофос** (қызылт).

дақтар аумағын – жартылай сандық анықтауға қолданады.

Газ сұйықтық хроматография:

- Хроматограф бағанасына гександы сорынды енгізіледі.
- Бағана температурасы 190°C .
- Детектор термоионный (фосфор және галоген атомдарына сезімтал).
- Куәгерлер ендіріліп, ұсталыну уақыттары (көлемдері) салыстырылады.
- Сезімталдығы ЖҚХ жоғары.

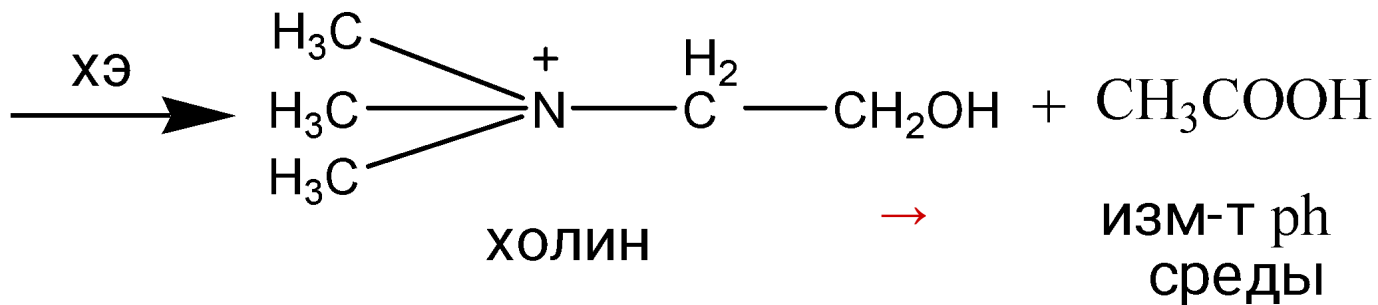
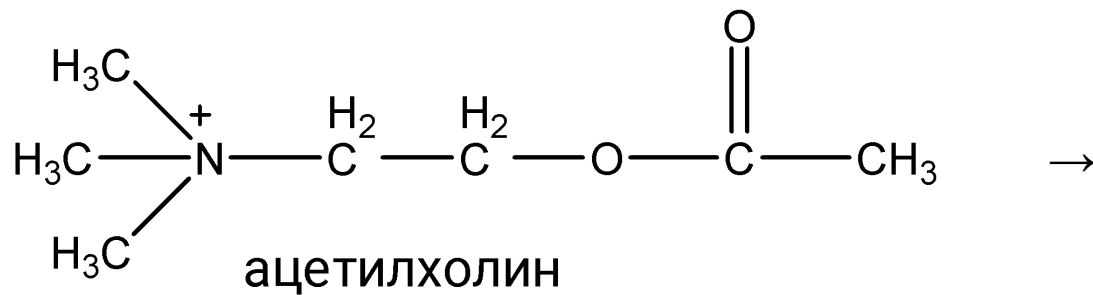
Сандық анықтау

1) ГСХ;

2) Жартылай сандық анықтау

ацетилхолинэстераза және

холинэстеразы қоспасын алады+ по каплям бромтимоловый синий. Если холинэстераза не угнетена:



СИНИЙ \rightarrow ЖЕЛТЫЙ

ФОҚ бар болса, бояу кешігіп шығады. Фоқ мөлшпері жоғары болса, бояу шығуы баяу болады.



$$X\% = 100 - \frac{100 - T}{T_1}$$

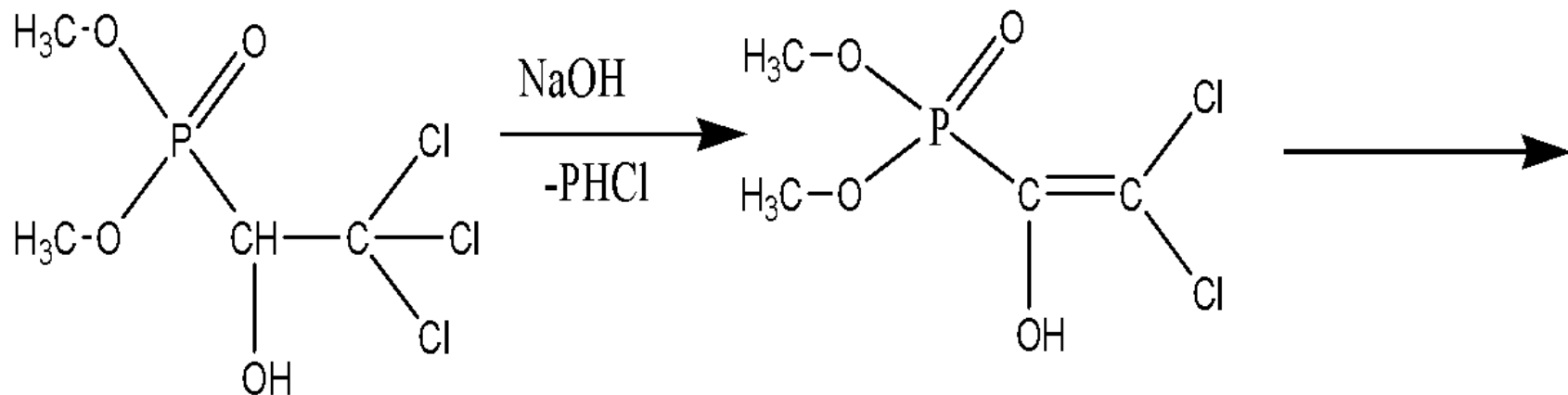
T-время измен. в контр. опыте

T₁-в испытываемой пробе

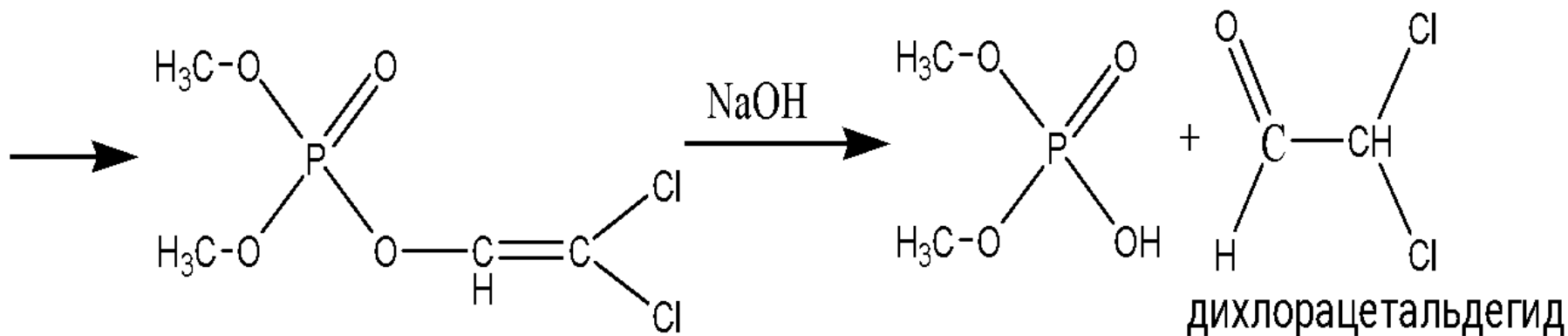
степень угнетения ХЭ, $X > 10\%$ \longrightarrow наличие ФОС

Сілтілі ортадағы ацетонмен реакция

• 1

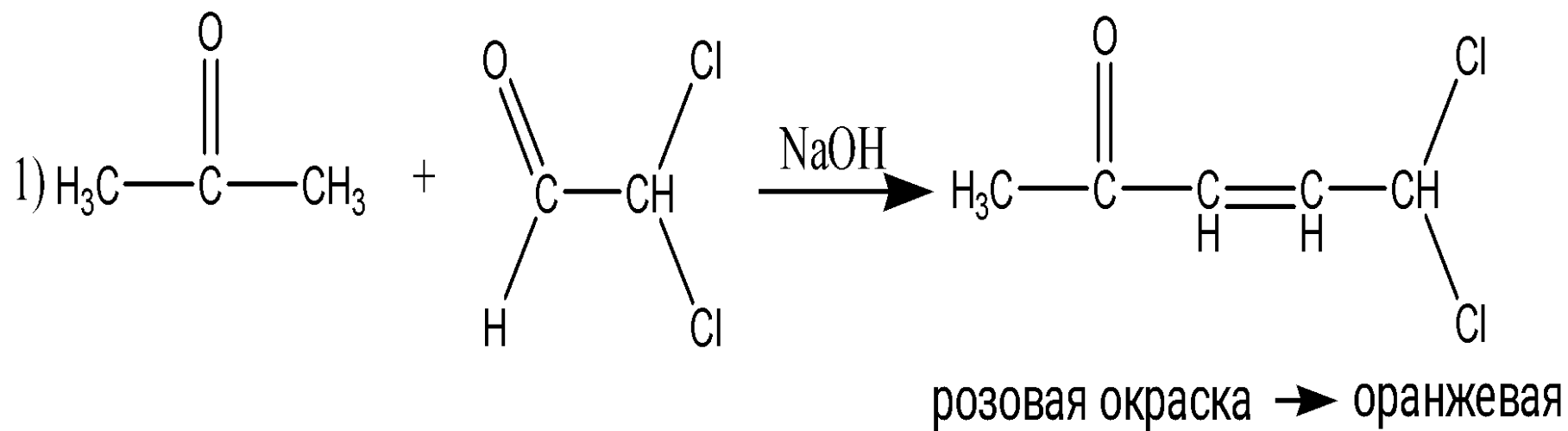


хлорофос



дихлорацетальдегид

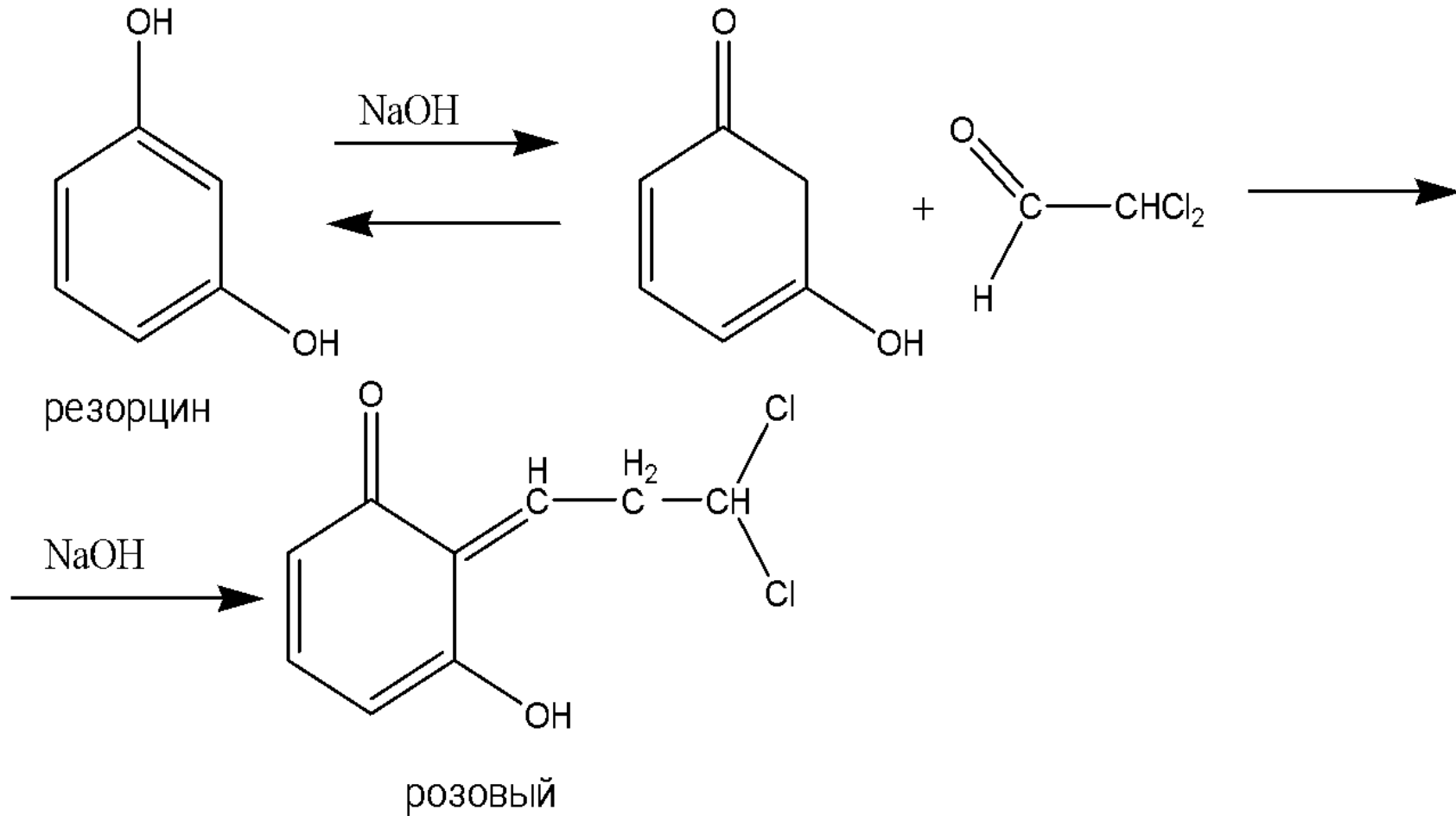
• 1



С резорцином в щелочной среде

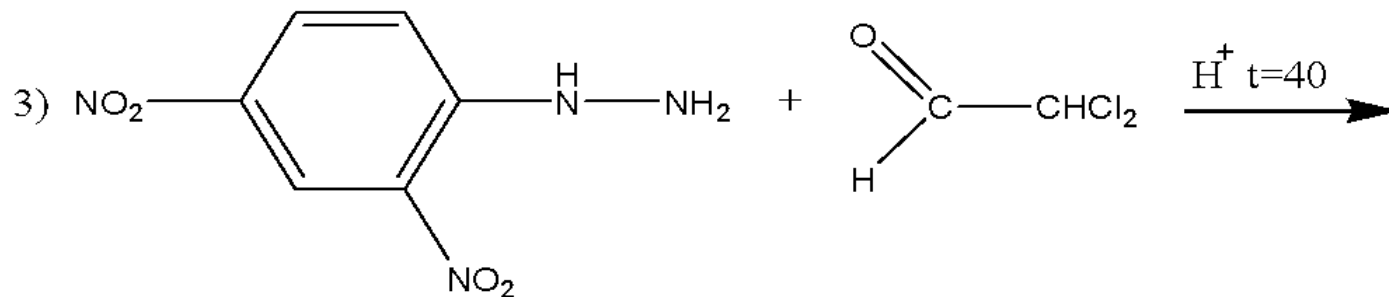
1

2)

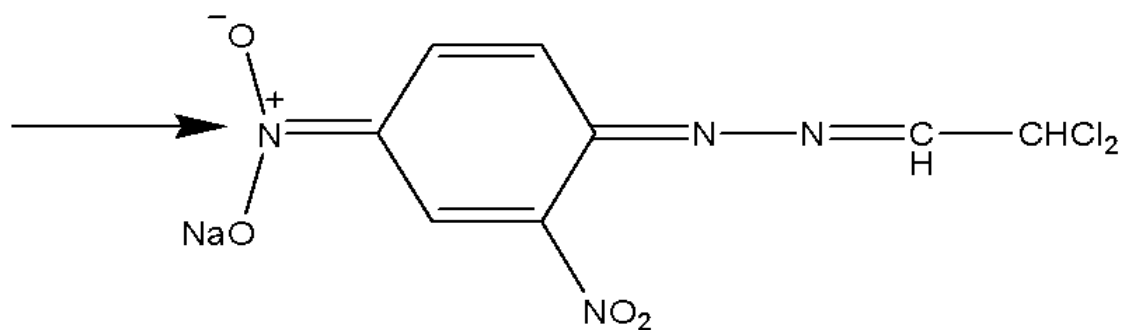
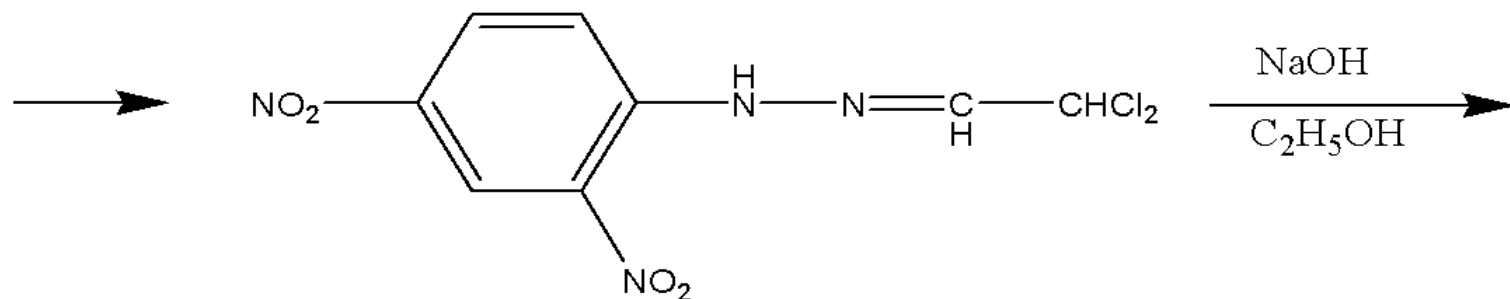


2,4-динитрофенилгидразинмен реакция

- Хлороформды сорындыдан хлороформды ұшырады, 2-3 мл тазартылған су және натрий гидроксиді ерітіндісін қосады.
- 10 мин. кейін 0,1 % 2,4-динитрофенилгидразиннің 4 М хлорлы сутек қышқылындағы ерітіндісін қосады.
- Су моншасында 1 сағат 40 °С температурада қыздырады.
- Суыған сұйыққа 0,6 мл 4 М натрий гидроксиді ерітіндісін және этанол қосады.
- хлорофос, дихлофос және ацетальдегид болғанда көк немесе көкшіл-күлгін түсті боялады.



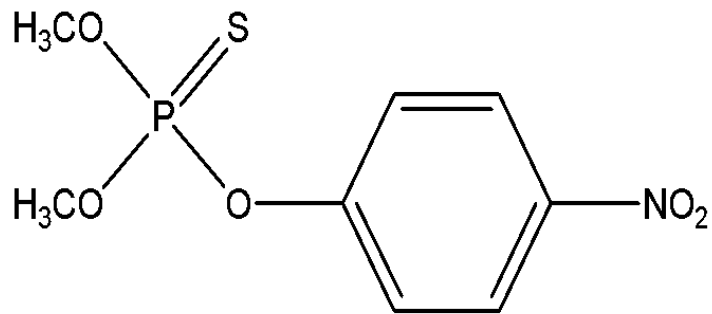
2,4-динитрофенилгидразин



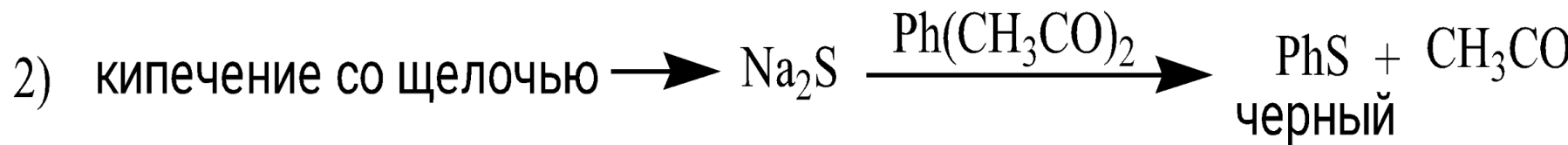
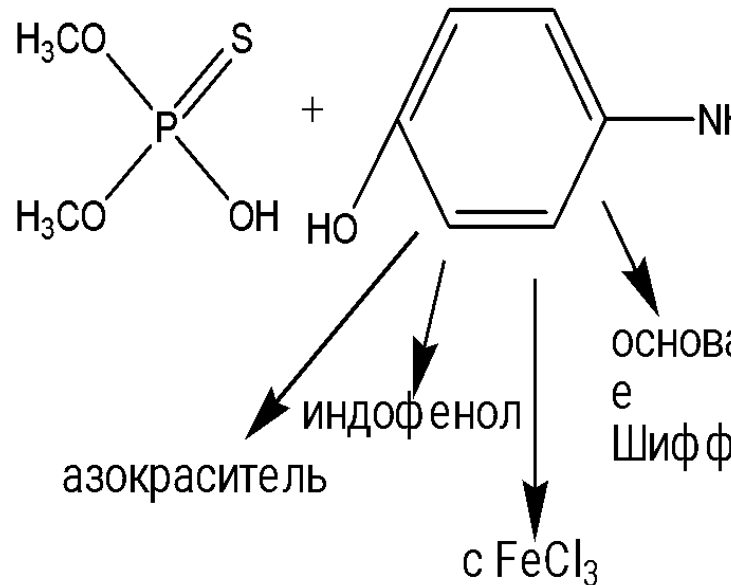
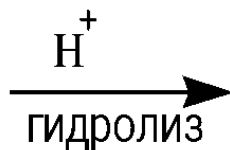
синее или фиолетовое окр-е

образуется гидразон, который в спиртовом растворе фиолетовый

- **Метафос:** уыттылығы 1 топ.
- Тұрақтылығы 5 топ.
- **Метаболиті** – **п-нитрофенол** – уыттылығы жоғары.
 - **п-нитрофенол:** азо бояу, **индофенол**, **Шифф негізін түзеді**, хлорлы темірмен (III) әрекеттеседі.



Метафос



3) ФЗК с n-аминофенолом

Карбофос: 1) Драген-ф р-вімен → ине түріндегі қызыл-қоңыр кристаллдар

2) + HgCl_2 → сары жұлдызшалар

• 3) + **сульфанил қышқылыдиазо тұзы.** → ҚЫЗҒЫЛТ

• 4) **р-в Марки** → ҚЫЗҒЫЛТ

• 5) с Cu^{2+} + OH^- + орг. еріткіш → комплекс сары-қошқыл түс,

• **Сандық анықтау.** ФЭК (5 реакция).

• . по уыттылығы 3 топ , тұқрақтылығы 6 топ.

• **ЖҚХ, ГСХ,** холинэстераза белсенділігін анықтау

Табиғи пиретроидтар және олардың синтетикалық аналогтары

- В группу СП входит около 20 соединений, многие из которых применяются у нас в стране в сельском хозяйстве, производстве и быту.
- СП применяют в виде: концентратов,
 - эмульсий,
 - аэрозолей,
 - реже смачивающихся порошков, дустов.

- **Перметрин** – 3-феноксипензил-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропан-карбоксилат (**амбуш**).

Представляет собой феноксипензиловый эфир перметриновой кислоты.

Применяется главным образом для борьбы с листогрызущими насекомыми, например, гусеницами.

- **Дельтаметрин** – α-циано-3-феноксипбензил-3-(2,2-дибромвинил)-2,2-диметил- циклопропанкарбоксилат
- **Циперметрин** - α-циано-3-феноксипбензил-3-(2,2-дихлоровинил)-2,2-диметил-циклопропанкарбоксилат (**цимбуш**).

- Прием внутрь вызывает:
 - боль в эпигастрии, тошноту, рвоту, головную боль, головокружение, анорексию, усталость, стеснение в груди, тахикардию, нарушение сознания.
 - При тяжелых отравлениях возможны судорожные припадки с потерей сознания.
 - Данные о хронической токсичности отсутствуют.

- В 1994 г. у нас в стране освоено препаративное производство таких препаративных форм пиретроидов:
- **пирвол и креопир** (содержащих перметрин),
- **зоошампуней «Тузик»** (содержит 2 % циперметрина) и **«Дружок»** (содержит 2,5 % циперметрина),
- **инсектицидных** карандашей **«Иней»** (с циперметрином) и **«Заполярный»** (с дельтаметрином).

Физико-химические свойства СП

- Перметрин и циперметрин – жидкости, дельтаметрин – кристаллическое вещество.
- СП являются веществами нейтрального характера, хорошо растворимы в большинстве органических растворителей (ацетон, гексан, бензол, хлороформ, ацетонитрил) и плохо растворимы в воде.

- Они устойчивы в кислых и нейтральных средах,
- будучи сложными эфирами, гидролизуются под действием щелочей и сильных кислот с образованием на первом этапе продуктов деградации кислой и алкогольной части молекулы, которые далее могут подвергаться окислению, гидроксигированию и т.д. с образованием альдегидов, фенолов, кислот – в зависимости от структуры.

«... по-настоящему
навредить себе
способны только мы
сами».

С. Джонсон

