

УДК 632.95 + 614.7

А. П. Ранський, д. х. н., проф.;

О. А. Гордієнко

ХЛОРВМІСНІ ОРГАНІЧНІ ПЕСТИЦИДНІ ПРЕПАРАТИ ЯК ОБ'ЄКТИ РЕАГЕНТНОГО ЗНЕШКОДЖЕННЯ

Визначено перспективні технічні об'єкти реагентної переробки непридатних пестицидних препаратів із класу алкіл-, арил-, арилоксикарбонових кислот та їх похідних. Проаналізовано раніше досліджені способи та запропоновано нові, перспективні схеми реагентної переробки діючих речовин таких пестицидних препаратів.

Вступ

Пестициди, використання яких є необхідною умовою отримання високих врожаїв, відносяться до групи біологічно активних речовин і є одним з суттєвих чинників негативного впливу на довкілля та людину при порушенні регламентованих норм їх внесення в ґрунти. Зміна асортименту та застосування пестицидних препаратів нового покоління з низькими нормами витрат призводить до накопичення старих пестицидних препаратів та заборони їх використання через високу токсичність. Це обумовило необхідність проведення наукових досліджень з переробки або знешкодження таких препаратів. Один із способів — це реагентна переробка, яка передбачає вилучення діючих речовин з пестицидних форм у вигляді вторинних технічних продуктів, технічної сировини або хімічних реактивів для їх наступної реагентної модифікації. Можливість перетворень, перспективність їх проведення була об'єктом наших досліджень в цій роботі.

Аналіз фізико-хімічних характеристик хлорвмісних пестицидних препаратів, що підлягають реагентній переробці

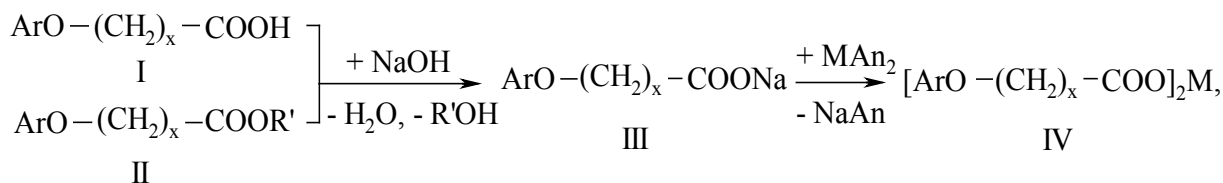
Серед непридатних пестицидних препаратів хлорвмісні препаративні форми займають перше місце не лише за масштабами виробництва і використання в сільському господарстві, а і за їх значним негативним впливом на навколишнє середовище [1]. Це зумовлено рядом фізико-хімічних особливостей пестицидних препаратів так званої «чорної дюжини» (гексахлорбензол, хлордан, ДДТ, гептахлор, токсафен, дільдрин, ендрин, мірекс, совол, ПХДД, ПХДФ) [2, 3]:

- високою їх розчинністю в жирових тканинах теплокровних тварин і людини;
- високою токсичністю (канцерогенною, мутагенною, імунотоксичною, нейротоксичною дією) до всіх організмів;
- термічною стабільністю та інертністю до впливу навколишнього середовища, що забезпечує їх довгострокову міграцію в ґрунтових водах, ґрунтах та атмосферному повітрі.

Об'єкт нашого дослідження склали хлорвмісні пестицидні препарати, які не входять до складу «чорної дюжини» і, відповідно, мають значно більші значення ЛД₅₀ (405—4700 мг/кг), табл. 1 [4—6]. На основі хімічної будови їх класифіковано на пестицидні препарати, що мають в якості діючої речовини хлорвмісні аліфатичні карбонові кислоти та їх солі (сполуки № 1, 2, табл. 1); ароматичні хлорвмісні карбонові кислоти (№ 3—4), їх діалкіламініні солі (№ 5) та естери (№ 6); хлорвмісні арилоксикарбонові кислоти (№ 7—12), їх діалкіламініні солі (№ 13) та естери (№ 14—17). Кожна з цих груп хімічних сполук має свою характерну будову, хімічні властивості і, відповідно до цього, може бути виділена та модифікована різними реагентними методами з метою їх повторного перспективного використання в інших технічних галузях [7—9].

Методи та можливі технічні рішення реагентної переробки непридатних до використання хлорвмісних пестицидних препаратів

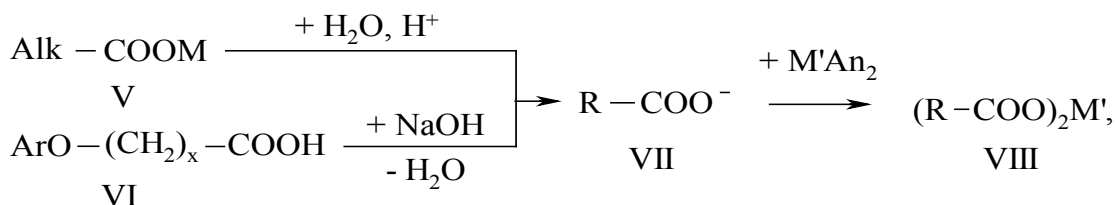
Раніше нами були досліджені деякі особливості реагентної переробки непридатних до використання пестицидних препаратів [10—18]. Так, хлорвмісні арилоксикарбонові кислоти та їх естери, відповідно сполуки I та II, підлягали реагентній переробці за схемою [16]



де Ar = 2,4-ClC₆H₃, 2-CH₃-4-Cl-C₆H₃; x = 1...3; R' = C₄H₉, C₈H₁₇; M = Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺; An = 1/2SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻.

При цьому естери арилоксикарбонових кислот II в результаті лужного гідроліза утворювали відповідні арилоксикарбонові кислоти з подальшим їх перетворенням у відповідні натрієві солі III. Останні при дії водних розчинів солей деяких 3d-металів утворювали кінцеві солі арилоксикарбонових кислот IV.

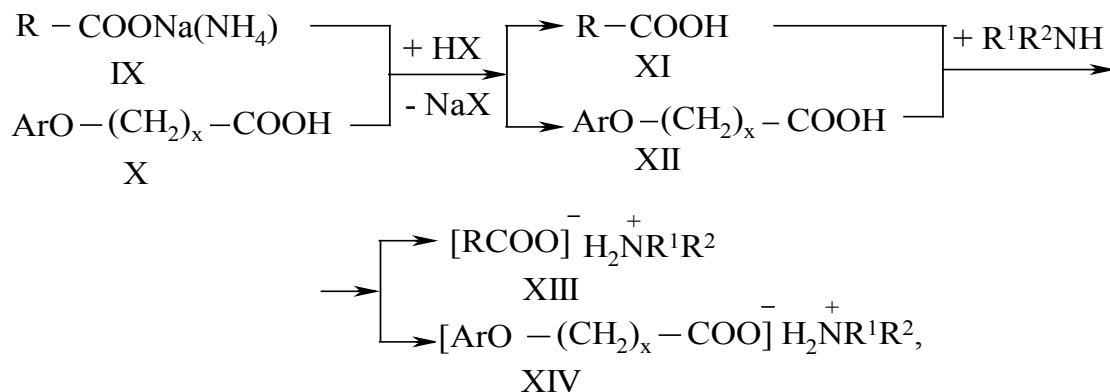
Цими ж авторами розроблена модифікація інших хлорвмісних пестицидних препаратів за подібною схемою [17]



де R = Alk, ArO; Alk = CCl₃, CH₂Cl, CH₃CCl₂; Ar = 2,4-ClC₆H₃, 2-CH₃-4-Cl-C₆H₃, 4-ClC₆H₄, 2-OCH₃-3,6-Cl-C₆H₂, 2,5-Cl-3-NH₂-C₆H₂; x = 1...3; M = Na⁺, NH₄⁺, 1/2Ca²⁺; M' = Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺; An = 1/2SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻.

з утворенням солей арилоксикарбонових та алкілкарбонових кислот VIII.

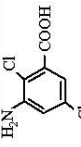
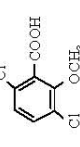
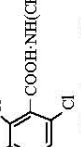
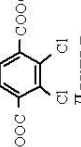
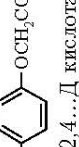
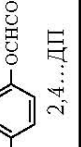

В роботі [18] досліджена реагентна переробка натрієвих та амонієвих солей аліфатичних та ароматичних карбонових кислот, а також арилоксикарбонових кислот за схемою



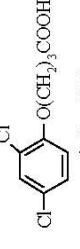
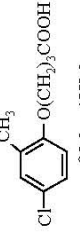
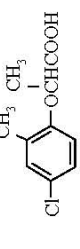

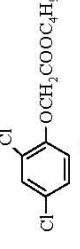
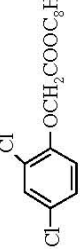

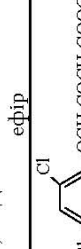
де R = Alk, Ar; Alk = CCl₃, CH₂Cl, CH₃CCl₂; Ar = 2,4-ClC₆H₃, 2-CH₃-4-Cl-C₆H₃, 4-ClC₆H₄, 2-OCH₃-3,6-Cl-C₆H₂, 2,5-Cl-3-NH₂-C₆H₂; x = 1...3; X = 1/2SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻; R¹ = R² = CH₃, C₂H₅.

У цьому випадку утворюються не солі металів аліфатичних і ароматичних карбонових кислот (IV та VIII), а органічні амонієві солі аліфатичних і ароматичних карбонових кислот, відповідно, XIII та XIV.

Фізико-хімічні характеристики хлорвісних пестицидних препаратів

№	Структура та назва препарату	Хімічна назва	Тпл., °С	Тк., °С	Розчинність		Вміст діючої речовини, %	ЛД ₅₀ щурів, мг/кг	Методи реєстрації
					у воді, г/л*	в органічних розчинниках, г/кг (г/л)			
1	<chem>CCl3COONa</chem> ТХАН	Трихлорацетат натрію	350 (розкладається)	—	1200 ²⁰	Р. в етанолі	90...95 (г. п.); 90 (р. п.)	3320	10...15, 17, 18
2	<chem>CH3CCl2COONa</chem> Далапон	α, α-дихлорпропіонат натрію	193...197	—	500 ⁵ , 900	Н. Р. у гідрофобних розчинниках	85 (р. п.)	4700	17, 18
3	 Амбен	3-аміно-2,5-дихлорбензойна кислота	200...201	—	0,7	етанол: 172; ацетон 233; П. Р...у вуглеводнях	25 (к. е.); 10 (гр.)	3500	16, 17
4	 Банвел Д	3,6-дихлор-2-метоксибензойна кислота	114...116	—	4,5 Na сіль 380; диметил-аміна сіль 720	Р. в етанолі; діетилловому етері	48 (в. р.)	4200	16...18
5	 Полідим **	2, 3, 6-трихлор-бензойної кислоти диметиламіна сіль	87...89	—	Р.	П. Р.	45 (в. к.)	4000	—
6	 Дацтал	диметилловий естер 2, 3, 5, 6-тетрахлор-терефталевої кислоти	156	—	0,0005	ацетон 100; бензол 250; діоксан 120; толуол 170; ксилол 140	50 або 75 (п. з.); 15 (гр.)	3000	16
7	 2,4...Д кислота	2, 4-дихлорфеноксиацетова кислота	141	—	0,54 ²⁰	етанол (1300); толуол (6,7); гексан (1,1)	10 (гр.)	455	16...18
8	 2,4...ДП	2, 4-дихлорфенокси-α-пропіонова кислота	117,5...119	—	0,35 ²⁰ , Na сіль 720; K сіль 900;	ацетон (595); бензол (85); ізопропанол (69); толуол (69); ксилол (51)	30 (в. р. Na соли)	650...680	17, 18
9	 2М...4Х	2-метил-4-хлорфеноксиацетова кислота	120	—	1,5; K сіль 270; Na сіль 480	етанол 1530; толуол 60; ксилол 50; гептан 5; Р. в хлорбензолі, діетилловому етері	80 (р. п.); 40 (в. р.)	800	16...18

Продовження табл.

10	 2,4...ДМ	2,4-Дихлорфенокси-γ-масляна кислота	117...119	—	0,042	етанол 50; ацетон 100	80 (в. п.); 25 (в. р.)	500...2080	16...18
11	 2М...4ХМ	2-Метил-4-хлорфенокси-γ-масляна кислота	100...101	—	0,044	етанол 150; ацетон 200	80 (р. п.); 40 (в. р. Na солі)	680	16...18
12	 2М...4ХП	2-Метил-4-хлорфенокси-α-пропіонова кислота	94...95	—	0,62; К сіль 320	Р. в спиртах, кетонах, ароматичних вуглеводнях	50 (в. р. амін- ної, К солі)	700	16...18
13	 2,4...Д аміна сіль	2,4-Дихлорфеноксицетової кислоти диметиламіна сіль	85...87	—	200	Р. в метанолі, етанолі Н. Р. у вуглеводнях	40 або 50 (в. к.)	405	—
14	 Бутанон	2,4-Дихлорфеноксицетової кислоти бутиловий естер	9	146...147 (1 мм. рт. ст.)	Н. Р.	Р. в більшості органіч- них розчинників	72 (т. п.); 43 (к. е.); 10 (гр.)	645...920	16
15	 Октанон	2,4-Дихлорфеноксицетової кислоти октиловий естер	—	173...174 (1 мм. рт. ст.)	Н. Р.	Р. в ацетоні, метанолі, детиловому етері	24 або 43 (к. е.)	700...1000	16
16	 2,4...Д поліетилгліколевий ефір	2,4-Дихлорфеноксицетової кислоти поліетилгліколевий естер	—	350	Н. Р., утворює емульсії	Р. в етанолі	40 (т. п.)	912	—
17	 Фенатон	2,4-Дихлорфеноксиацетил-гліколевої кислоти бутиловий естер	—	218-220 (3 мм. рт. ст.)	Н. Р.	Р.	42 або 50 (к. е.)	560	16

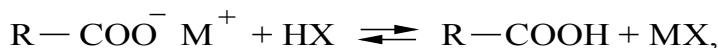
Примітка: * Розчинність у воді наведена при 25 °С, або при температурі, яка вказана у верхньому індексі; ** Полідим — суміш солей 2,3,6-трихлорбензойної кислоти (15,7 %) та її ізомерів з диметиламіном.

Умовні позначення: Гпл — температура плавлення; Тк — температура кипіння; Р — розчиняється; П. Р. — погано розчиняється; Н. Р. — не розчиняється; в. к. — водорозчинний концентрат; в. п. — водорозчинний порошок; к. е. — концентрат емульсії; п. з. — порошок, що змочується; р. п. — розчинний порошок; т. п. — технічний продукт; гр. — гранули; ЛД₅₀ — доза препарату, яка викликає загибель 50 % піддослідних тварин.

Таким чином, раніше досліджені методи реагентної переробки хлорвісних ПП приводили до утворення органічних амонієвих солей та солей металів аліфатичних, ароматичних та арилоксикарбонових кислот. Виняток склав лише пестицид ТХАН, утилізація якого здійснювалась методом декарбоксилювання з утворенням кінцевого хлороформу [10—15]

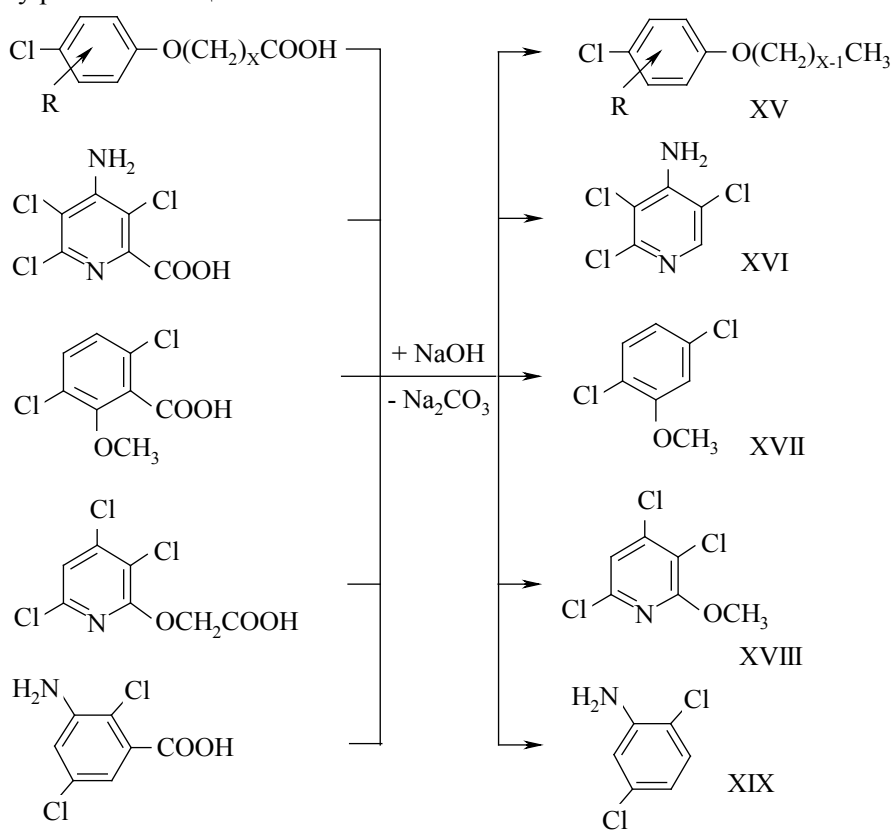


В продовження раніше початих робіт [8, 10—12, 16—18], схеми 1—4, перспективним, на наш погляд, є розроблення технологій виділення необхідних у випадку їх безпосереднього використання як хімічних реактивів самих алкіл-, арил- та арилоксикарбонових кислот із їх натрієвих або амонієвих солей за схемою



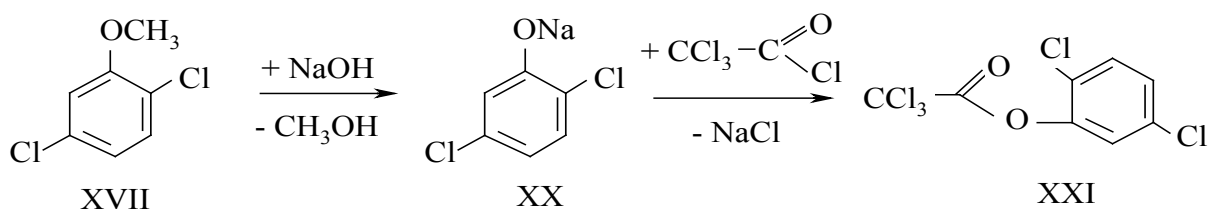
де $\text{R} = \text{CCl}_3, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CH}_3\text{CCl}_2, 2,3,6\text{-ClC}_6\text{H}_2\text{CH}_2, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O}, 2\text{-OCH}_3\text{-}3,6\text{-Cl-C}_6\text{H}_2$;
 $\text{M} = \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, 1/2\text{Ca}^{2+}, \text{HN}(\text{CH}_3)_2, \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; $\text{X} = 1/2\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$;

декарбоксилювання деяких карбонових кислот, а також їх солей з метою отримання похідних бензолу або фенолу різного заміщення



де $\text{R} = \text{Cl}, \text{CH}_3$; $x = 1 \dots 3$.

або хімічного модифікування похідних фенолу за схемою:



Наведені на схемах 5—7 реакції хімічних перетворень дозволяють отримати цінні органічні речовини: похідні піридину (сполуки XVI, XVIII), аніліну (XIX), анізолу (XVII), різні похідні алкіларилетерів (XV), а також 2,5-дихлорфенолового естеру трихлороцтової кислоти (XXI).

Висновки

1. З урахуванням фізичних, хімічних та токсикологічних характеристик визначено перспективні технічні об'єкти реагентної переробки непридатних пестицидних препаратів із класу алкіл-, арил-, арилоксикарбонових кислот та їх похідних.

2. Проведено детальний аналіз раніше досліджених реагентних методів хімічного перетворення діючих речовин непридатних пестицидних препаратів із класу алкіл-, арил-, арилоксикарбонових кислот та їх похідних.

3. На основі проведеного аналізу запропоновано нові, перспективні схеми реагентної переробки діючих речовин непридатних хлорвмісних пестицидних препаратів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шевченко М. А. Очистка природных и сточных вод от пестицидов / М. А. Шевченко, П. Н. Таран, В. В. Гончарук. — Л. : Химия, 1989—184 с. — ISBN 5-7245-0325-5.
2. Стойкие органические загрязнители экосистемы / А. П. Ранский, В. С. Коваленко, М. Ф. Ткачук [и др.] // Вопросы химии и хим. технологии. — 2006. — № 5. — С. 239—245.
3. Національний план виконання Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі / Проект № GF/ 2732-03-4668 «Забезпечення заходів із розроблення Національного плану щодо впровадження в Україні Стокгольмської конвенції про стійкі органічні забруднювачі». — К. : Мін-во охорони навколишнього природного середовища, 2006. — 200 с.
4. Гигиена применения и токсикология : справочник по пестицидам / [сост. Л. К. Седокур]. — К. : Урожай, 1986. — 432 с.
5. Пестициды : справочник / [В. И. Маргынченко, В. К. Промоненков, С. С. Кукаленко и др.]. — М. : Агропромиздат, 1992. — 368 с. — ISBN 5-10-002142-X.
6. Мельников Н. Н. Химические средства защиты растений (пестициды) : справочник / Н. Н. Мельников, К. В. Новожилов, Т. Н. Пылова. — М. : Химия, 1980. — 288 с.
7. Химическое модифицирование поверхностей трения присадками на основе действующих веществ неволебуемых пестицидов / А. П. Ранский, О. В. Побирченко, И. Г. Площенко [и др.] // Вопросы химии и хим. технологии. — 1998. — № 4. — С. 27—29.
8. Пат. 22286А Україна, МКІ⁵ С 10 М 105/22, С 10 М 133/54. Мазильна композиція / Ранський А. П., Площенко І. Г., Побирченко О. В., Моносов О. Б., Панасюк О. Г.; заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. — № 97052474; заявл. 28.05.97; опубл. 30.06.98, Бюл. № 3.
9. Пат. 52311А Україна, МПК⁷ С 23 С 22/02. Спосіб фінішної обробки металевих поверхонь деталей машин та механізмів / Площенко І. Г., Ранський А. П., Митрохін О. А., Гайдідей О. В., Панасюк О. Г.; заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. — № 2002042740; заявл. 05.04.02; опубл. 16.12.02, Бюл. № 12.
10. Пат. 25367А Україна, МПК⁶ В 09 В 3/00. Спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти / Ранський А. П., Сухий М. П., Гайдідей О. В.; заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. — № 96010263; заявл. 23.01.96; опубл. 25.12.98, Бюл. № 6.
11. Побирченко О. В. Утилізація пестицида ТХАН методом декарбоксилювання / О. В. Побирченко, А. П. Ранський // Химическая промышленность. — 1998. — Вып. 2. — С. 60—62.
12. Утилізація пестициду ТХАН. Фотометричний метод контролю / А. П. Ранський, О. В. Гайдідей, О. В. Сандомирський [та ін.] // Хімічна промисловість України. — 2004. — № 1. — С. 50—52.
13. Реагентне перероблення пестициду ТХАН та фотометричний метод контролю вторинних відходів / А. П. Ранський, О. В. Гайдідей, О. В. Сандомирський [та ін.] // Оптико-електронні і інформаційно-енергетичні технології. — 2002. — № 2 (4). — С. 194—197.
14. Теоретические аспекты защиты окружающей среды от токсичного воздействия неприменяемых пестицидов / А. П. Ранский, М. П. Сухой, О. В. Гайдидей [и др.] // Охрана окружающей среды : научно-информационный сборник. — Черкассы, 1995. — Вып. 2. — С. 11—15.
15. Гайдідей О. В. Комплексная переработка экологически опасных хлорсодержащих пестицидных препаратов : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 / Ольга Владиславовна Гайдідей. — Днепропетровск, 2003. — 202 с.
16. Пат. 75667 Україна, МПК⁶ В 09 В 3/00, А 62 D 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот / Ранський А. П., Панасюк О. Г.; заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. — № 2004010057; заявл. 08.01.04; опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.
17. Пат. 75669 Україна, МПК⁶ В 09 В 3/00, А 62 D 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Герасименко М. В., Шебїтченко Л. Н.; заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. — № 2004010064; заявл. 08.01.04; опубл. 15.05.06, Бюл. № 5.
18. Пат. 75930 Україна, МПК⁶ В 09 В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот / Ранський А. П., Панасюк О. Г.; заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. — № 2004010065; заявл. 08.01.04; Опубл. 15.06.06, Бюл. № 6.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології

Надійшла до редакції 23.04.09
Рекомендована до друку 12.05.09

Ранський Анатолій Петрович — завідувач кафедри, **Гордієнко Ольга Анатоліївна** — старший викладач.

Кафедра хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет