

УДК 632.95 + 661.635

А. П. Ранський, д-р. техн. наук, проф.; Р. В. Петрук, асп.**АНАЛІЗ НЕКОНДИЦІЙНИХ ФОСФОРОРГАНІЧНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ЯК ОБ'ЄКТІВ РЕАГЕНТНОЇ ПЕРЕРОБКИ**

Здійснено аналіз найпоширеніших фосфоровмісних пестицидних препаратів, їх токсикологічних і фізико-хімічних характеристик та можливих шляхів їх реагентної переробки.

Вступ

В багатьох країнах, зокрема в Україні, знаходиться велика кількість залишків невикористаних токсичних пестицидів. За офіційними даними на території України зберігається понад 20 тис. тонн отрутохімікатів, 2 тис. тонн з яких у Вінницькій області.

Під час їх зберігання, особливо на відкритих місцях, вони попадають в підземні і ґрунтові води. Разом з водою залишки пестицидів проникають в рослини та організми тварин, а також з продуктами харчування в організм людини, сприяючи виникненню різноманітних захворювань і отруєнь. Більшість пестицидів залучаються до основоположних процесів обміну речовини (фотосинтез, утворення андезинтрифосфату (АТФ), функцій та будови мембрани) і тому їх дія не обмежується однією групою організмів.

На сьогодні особливо важливими та актуальними є дослідження сучасних науково-обґрунтованих методів знешкодження пестицидів, їх природного метаболізму, а також шляхів реабілітації і рекультивативі місць їх зберігання. Особливу групу непридатних пестицидних препаратів (ПП) з точки зору їх токсичності складають фосфорорганічні пестициди (ФОР), які недостатньо досліджені в плані їх можливого реагентного знешкодження.

Необхідно зазначити, що ФОР в недостатній мірі розглянуті в літературних джерелах, а дані про них є розрізненими і фрагментарними. Майже зовсім відсутні дані з цілеспрямованого дослідження їх реагентного знешкодження.

Аналіз фізико-хімічних характеристик ФОР, що підлягають реагентній переробці

Бурхливий розвиток хімії органічних фосфоровмісних речовин сприяв не менш інтенсивному їх дослідженню та використанню як біологічно активних сполук, починаючи від бойових отруйних речовин нервово-паралітичної дії і закінчуючи пестицидними препаратами широкого спектра дії.

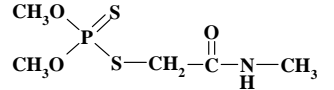
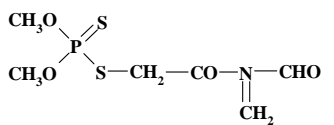
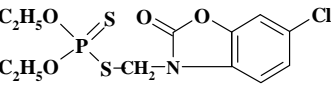
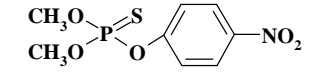
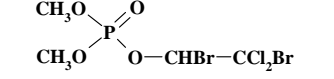
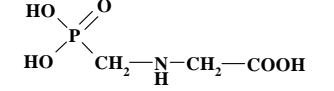
Так, досліджено та впроваджено в сільському господарстві використання десятків тисяч ФОР. Серед них гербіциди та регулятори росту рослин: бенсулід, бутафос, гідрел, гліфосат, гліфосин, дигідрел, ізофос-3, а також інсектициди, акарициди, молючкоциди, нематоциди і репеленти: амофос, антю, аміфан, базудин, бромфос, валексан, гетерофос, диметон, дифонат, ізофенокс, карбофос, мелатіон, байтекс, фосфамід, хлорофос [1]. Найменшу групу складають фунгіциди, протравники зерна та бактерициди: агуфан, конен, рицид П [2]. При цьому навести чітку кореляцію між будовою ФОР та їх цільовим використанням (гербіцид, інсектицид, фунгіцид тощо) практично неможливо. Але є низка незаперечних фактів:

— біологічна активність зумовлена наявністю у діючому препараті 0,0-диалкілфосфатного, тіофосфатного або дитіофосфатного фрагмента;

— вибіркковість біологічної активності в першому наближенні може бути обумовлена різними замісниками до базового фосфоровмісного фрагмента;

— найбільшу ефективність та використання ФОР знайшли як інсектициди (боротьба з шкідливими комахами), акарициди (кліщі), нематоциди (круглі черви), репеленти (гризуни, кровосалісні комахи), тобто для боротьби з відповідними шкідливими організмами. Інші токсикологічні характеристики наведені в таблиці 1. Навіть аналізуючи вибірккові дані (LD_{50}), що наведені в цій таблиці, можна констатувати надзвичайно широкий діапазон токсичності ФОР від 15 мг/кг (метафос) до 3600 мг/кг (гліцин).

Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики ФОП

№	Структура та назва препарату	Хімічна назва	T _{пл} , °C/ T _к , °C	Розчинність		Вміст діючої речовини	LD ₅₀ щери, мг/кг/ клас	Метод аналізу/ кількість у Вінницькій обл, кг
				у воді, г/л	в орг. розч. г/кг (г/л)			
1	 фосфамід, рогор, фостіон-ММ, Бі-58, диметоат, дитрол C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	0,0-диметил-S- (N-метилкарбоміл метил) – дітіофосфат	51–52/ 107 при 6,6 Па	3,9 %	Д.Р.	1,6 % гр. 40 % к. е.	100– 230/ Б	3–5/ 900
2	 антіо, форматіон C ₆ PH ₁₂ NO ₄ PS ₂	0,0-диметил-S- (N-метил-N- формілкарбамо- їлметил) дітіофосфат	25–28/ –	М.Р.	Д.Р.	25 % к. е.	350– 420/ Б	6,7/ –
3	 фозалон, бензофосфат, золон, рубитокс C ₁₉ H ₁₅ ClNO ₄ PS ₂	S-(6Хлорбензокс- исолінон-2-ил-3- метил)-0,0- диетилдітіофосфат	45–48/ –	0,01	Д.Р.	30 % с.п. 35 % к. е.	84–108/ Б	8/ 45
4	 метил-паратіон, метафос, вофатокс, метацид, фолідол C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS	О,О-диметил-О- (4-нітрофеніл) тіофосфат	35–36/ 109 при 6,6 Па	50– 55	Д.Р.	20 % е. к. 30 % з. п. 2,5 % дуст	15–35/ А	9/ –
5	 налед, дибром C ₄ H ₇ Br ₂ Cl ₂ O ₄ P	1,2-дибром-2,2- дихлоретил-0,0- диметилфосфат	26/ 110	Н.Р.	Д.Р.	50 % к. е.	430/ –	6,7/ –
6	 гліфосфат, раундап C ₃ H ₈ NO ₅ P	N – (фосфометил) гліцин	25–26/ –	0,1	П.Р.	36 % розч	2060– 3600/ А	10/ 560

Примітки: 1. * – розчинність у воді наведена для 25 °С.

2. Умовні позначення: Клас А – заборонені, Б – непридатні, гр. – гранули, к. е. – концентровані емульсії, з. п. – змочувані порошки, Д. Р. – добре розчиняється, П. Р. – погано розчиняється, Н. Р. – не розчиняється, М. Р. – мало розчинний, LD₅₀ – доза препарату, яка викликає загибель 50 % підслідних тварин.

Таким чином, серед типових фосфоровмісних пестицидів можна умовно виділити 4 класи сполук за характерними особливостями їх будови та розриву найслабшого зв'язку у випадку їх реагентної переробки, а саме атомах, що безпосередньо приєднані до центрального атома фосфору, як це було визначено раніше [2].

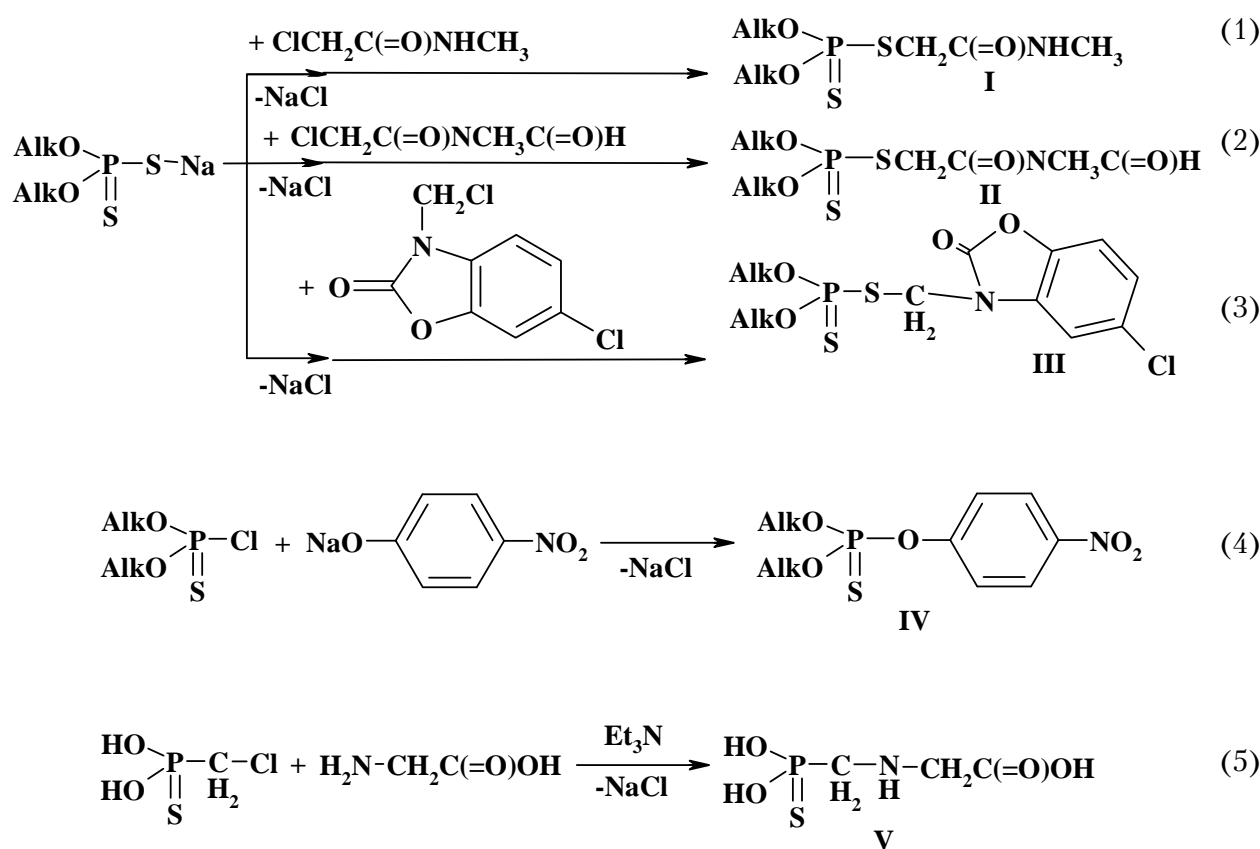
Відповідно до класифікації ПП за токсичністю, наведений в табл. 2, до I класу небезпеки належать пестициди № 3, 4, до II класу небезпеки — № 1, 2, 5 і до III-го класу небезпеки — ПП № 6 (табл. 2).

Таблиця 2

Показники та класи небезпеки хімічних речовин

Показники	Норми концентрації		
	1 клас	2 клас	3 клас
Токсичність, ЛД50, мг/кг	До 200	200–1000	Понад 1000
ГДК в ґрунті, мг/кг	Менше 0,2	0,2–0,5	Понад 0,5
Вплив на харчову цінність сільськогосподарської продукції	Сильний	Помірний	Немає

Важливим для реагентної переробки ФОП є ґрунтовний аналіз їх промислового синтезу. Остання стадія взаємодії вихідних сполук визначає утворення ФОП, що з'єднуються за зв'язком S-C (фосфамід, антїо), S-N(фозолон), P-N(гліфосат), P-O(метафос) за схемами (1)–(5):



При цьому варто передбачити, що, наприклад, за лужного або кислотного гідролізу типових ФОП, наведених в таблиці 2, будуть розриватись, в першу чергу такі зв'язки ПП S-C (фосфамід, антїо), S-N(фозолон), P-N(гліфосат), P-O(метафос), оскільки енергія цих зв'язків буде мінімальною у порівнянні з іншими зв'язками.

Крім цього положення у разі реагентної переробки ФОП передбачалось врахування таких концептуальних положень:

- модифікування діючої речовини ФОП має включати найпростіші хімічні процеси кислотно-основної взаємодії, комплексоутворення, утворення малорозчинних осадів, тощо;
- виділення діючої речовини ФОП або її модифікованої форми має базуватись на традиційних процесах хімічної технології: осадження, фільтрування, екстракції, перекристалізації тощо.

Висновки

1. Аналіз патентної та спеціальної хімічної літератури показав необхідність нагального знешкодження непридатних до використання ПП із класу ФОП, а також високу їх вибіркову біологічну активність відносно людей, тварин та деяких комах.

2. Досліджений раніше метаболізм ПП диметоат в живих організмах підтвердив перспективність розробки реагентної переробки ФОП лужним гідролізом.

3. Проаналізовано та запропоновано найперспективніші схеми реагентної переробки ФОП, враховуючи розглянуті їх фізико-хімічні характеристики.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Мельников Н. Н. Химические средства защиты растений (пестициды) : справочник / Н. Н. Мельников, К. В. Ножкилов, Т. Н. Пылова. — М. : Химия, 1980. — 288 с.
2. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Н. Н. Мельников. — М. : Химия, 1987. — 712 с.
3. Pesticide Analytical Manual. — Washington, D. C., USA : Food and Drug Administration, 2011. — Vol. I. — 232 p.
4. Manual of Pesticide Residue Analysis. Section Individual Pesticide Residue Analytical Methods. — Weinheim, FRG : Deutsche Forschungsgemeinschaft. — 1987. — Vol. I. — 159 p.
5. Bottomley P. Multi-residue determination of organochlorine, organophosphorus and synthetic pyrethroid pesticides in grain by gas-liquid and high-performance liquid chromatography / P. Bottomley, P. G. Baker — Chicago, USA : Analyst, 1984. — Vol. 9. — P. 85—90.
6. Chemistry Laboratory Guidebook, Food Safety and Inspection Service, Science Program. — Washington, D. C., USA : United States Department of Agriculture. — 2010. — Section 5., P. 18—25.
7. Greve P. A. Analytical Methods for Residues of Pesticides in Foodstuffs. — Netherlands : Government Publishing Office, The Hague. — 1988. — Part I., 5th edition — P. 5—12.
8. Maybury B. R. Laboratory Manual for Pesticide Residues Analysis in Agricultural Products. — Canada, Ottawa, Ont. : Pesticide Laboratory, Food Production and Inspection Branch, Agriculture. — 1984. — 250 p.
9. Pesticide Residues Monitoring in Sweden. — Sweden : Vår Föda. — 1986. — Suppl. 2. 38. — P. 79—136.
10. Westcott N. D. Terbufos residues in wheat and barley / N. D. Westcott // J. Environm. Science and Health. — 1988. — № 323. — P. 317—330.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології

Стаття надійшла до редакції 19.07.11
Рекомендована до друку 31.08.11

Ранський Анатолій Петрович — завідувач кафедри, **Петрук Роман Васильович** — аспірант.
Кафедра хімії та хімічної технології, Вінницький національний технічний університет, Вінниця