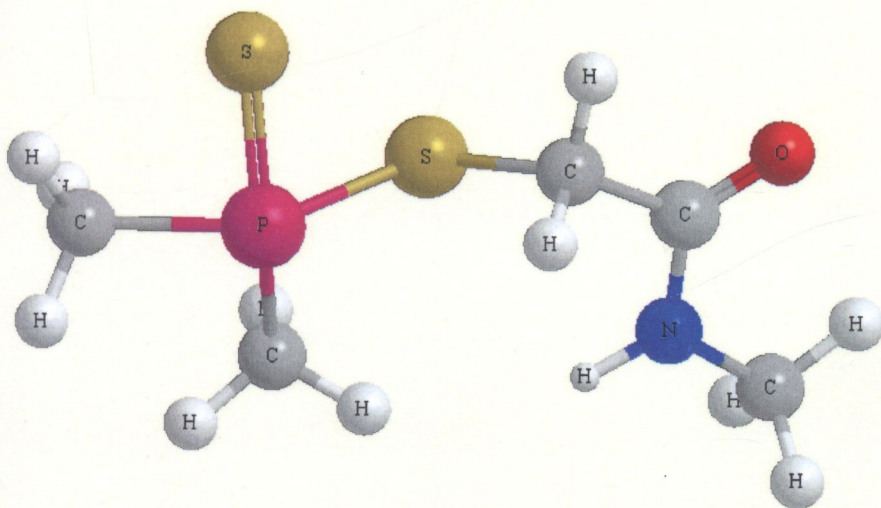


Р. В. Петрук, А. П. Ранський, В. Г. Петрук

**КОМПЛЕКСНА ПЕРЕРОБКА
ФОСФОРВМІСНИХ ПЕСТИЦИДІВ ДО
ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ПРОДУКТІВ
ТА РЕКУЛЬТИВАЦІЯ ЗАБРУДНЕНИХ
ГРУНТІВ**



Міністерство освіти і науки України
Вінницький національний технічний університет

Р. В. Петрук, А. П. Ранський, В. Г. Петрук

**КОМПЛЕКСНА ПЕРЕРОБКА
ФОСФОРВМІСНИХ ПЕСТИЦИДІВ
ДО ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ
ПРОДУКТІВ ТА РЕКУЛЬТИВАЦІЯ
ЗАБРУДНЕНИХ ҐРУНТІВ**

Монографія

Вінниця
ВНТУ
2014

УДК 502.37:66.094.941:661.16

ББК 20.18:35.09

П86

Рекомендовано до друку Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол № 3 від 31.10.2013 р.).

Рецензенти:

М. С. Мальований, доктор технічних наук, професор

Д. І. Крикливий, доктор технічних наук, професор

Петрук, Р. В.

П86 Комплексна переробка фосфорвмісних пестицидів до екологічно безпечних продуктів та рекультивація забруднених ґрунтів / Р. В. Петрук, А. П. Ранський, В. Г. Петрук. – Вінниця : ВНТУ, 2014. – 136 с.

ISBN 978-966-641-585-4

В монографії розроблено комплексний метод реагентної переробки фосфорвмісних пестицидів до екологічно безпечних продуктів та рекультивації забруднених ґрунтів та досліджено процес лужного гідролізу фосфорвмісних пестицидних препаратів на прикладі Диметоату та Золону і отримано екологічно безпечні корисні продукти. Обґрунтовано використання вторинних продуктів переробки НП класу ФОС в якості мікродобрив для сільсько-господарської продукції та протизносних, антифрикційних і протизадирних присадок до індустриальних мастил.

УДК 502.37:66.094.941:661.16

ББК 20.18:35.09

ISBN 978-966-641-585-4

© Р. Петрук, А. Ранський, В. Петрук, 2014

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	7
ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ПРОБЛЕМАТИКИ	
НЕКОНДИЦІЙНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТА ЇХ ТОКСИЧНОГО ВПЛИВУ НА ЛЮДИНУ І ДОВКІЛЛЯ	10
1.1 Загальна характеристика пестицидних препаратів та їх діючих речовин.....	10
1.1.1 Характеристика фосфорвмісних органічних речовин	10
1.1.2 Препаративні форми та діючі речовини фосфорвмісних пестицидних препаратів.....	11
1.1.3 Аналіз фізико-хімічних характеристик ФП, що підлягають реагентній переробці	14
1.2 Методи синтезу діючої речовини та токсикологічна активність ФП.....	16
1.2.1 Синтез змішаних ефірів дитіофосфорної кислоти	19
1.2.2 Препаративні форми пестицидів	22
1.3 Сучасні методи знешкодження фосфорвмісних органічних речовин	22
1.3.1 Термічні методи знешкодження	22
1.3.2 Імобілізація, складування та захоронення на полігонах	23
1.3.3 Реагентні методи знешкодження.....	24
1.4 Методи аналізу фосфорвмісних пестицидних препаратів.....	24
1.4.1 Тонкошарова хроматографія.....	24
1.4.2 Газова та газорідинна хроматографія	25
1.4.3 Високоєфективна рідинна хроматографія.....	26
1.4.4 Газова хроматографія/мас-спектрометрія	26
1.4.5 Рідинна хроматографія/мас-спектрометрія	27
1.5 Вплив пестицидів на людину і довкілля.....	27
1.5.1 Вплив пестицидів на живі системи	27
1.5.2 Віддалені наслідки контакту людини з пестицидами	27
1.6 Аналіз шляхів поширення та перетворення пестицидів в навколишньому середовищі.....	28
1.7 Склади та сховища, які потребують відновлення або знесення, та рекультивация ґрунтів.....	30

1.8 Аналіз методів рекультивації земель, забруднених фосфорвмісними пестицидами	31
1.8.1 Очищення та санація земель, зайнятих складами пестицидних препаратів та мінеральних добрив	31
1.8.2 Відновлення конструкцій складів та сховищ з високим вмістом фосфорвмісних органічних сполук	32
1.9 Перспективні галузі практичного використання модифікованих форм пестицидних препаратів.....	32
Висновки до розділу 1	33
РОЗДІЛ 2 ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДІВ ТА ОБ'ЄКТІВ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ФОСФОРВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ З ОТРИМАННЯМ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ВТОРИННИХ ПРОДУКТІВ	36
2.1 Фізико-хімічні характеристики складових фосфорвмісних пестицидних препаратів.....	36
2.1.1 Фізико-хімічні характеристики пестицидного препарату Диметоат	36
2.1.2 Фізико-хімічні характеристики пестицидного препарату Золон	37
2.1.3 Фізико-хімічні характеристики реагентів – органічних розчинників та неорганічних сполук	38
2.2 Методики відбору проб ґрунту та визначення концентрації пестицидів.....	38
2.3 Методики переробки фосфорвмісних пестицидних препаратів.....	39
2.3.1 Лужний гідроліз при співвідношенні Диметоат: NaOH = 1:7	40
2.3.2 Лужний гідроліз при співвідношенні Диметоат: NaOH=1:1	44
2.3.3 Кислотний гідроліз при співвідношенні Диметоат: HCl=1:4.....	45
2.3.4 Лужний гідроліз при співвідношенні Золон: NaOH = 1:1	46
2.3.5 Лужний гідроліз при співвідношенні Золон: NaOH = 1:10	46
2.3.6 Комплексний повний гідроліз Диметоату та Золону	47
2.4 Фізико-хімічні характеристики виділених, модифікованих і синтезованих сполук	49

2.5 Математичне моделювання перебігу реакцій.....	49
2.5.1 Моделювання перебігу лужного гідролізу в часі за змінної температури.....	50
2.6 Квантово-хімічний розрахунок перебігу реакцій.....	52
2.6.1 Квантово-хімічний розрахунок перебігу лужного гідролізу ПП Диметоат.....	53
2.6.2 Квантово-хімічний розрахунок перебігу лужного гідролізу ПП Золон.....	57
Висновки до розділу 2.....	59
РОЗДІЛ 3 КОМПЛЕКСНИЙ МЕТОД ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ФОСФОРВМІСНИХ ПЕСТИЦИДІВ ТА ВІДНОВЛЕННЯ ЗАБРУДНЕНИХ НИМИ ЗЕМЕЛЬ.....	
3.1 Комплексний метод екологічно безпечної переробки пестицидів та відновлення порушених ними земель.....	60
3.2 Оцінка масштабів впливу складів непридатних пестицидів на довкілля.....	63
3.3 Дослідження просякання та поширення пестицидів у довкіллі.....	63
3.4 Моделювання перебігу самовільного розпаду пестицидів у ґрунтах.....	68
3.5 Обґрунтування доцільності відновлення об'єктів зберігання пестицидів.....	71
3.5.1 Відновлення земель, забруднених пестицидами.....	71
3.5.2 Відновлення конструкцій складів та обладнання.....	75
3.6 Розрахунок економічної оцінки ремедіації та рекультивації ґрунтів навколо складів.....	76
Висновки до розділу 3.....	79
РОЗДІЛ 4 ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ВТОРИННИХ ПРОДУКТІВ РЕАГЕНТНОЇ ПЕРЕРОБКИ ФОСФОРВМІСНИХ ПЕСТИЦИДІВ.....	
4.1 Використання отриманих в результаті реагентної переробки ФП амонійних фосфатів металів в якості добрив.....	81
4.1.1 Амонійний фосфат феруму і магнію та їх використання.....	81
4.1.2 Експериментальне підтвердження екологічної безпеки синтезованих подвійних мікродобрив.....	82

4.2 Присадки до мастил як продукти утилізації фосфорвмісних пестицидів	87
4.2.1 Дослідження трибологічних властивостей присадних матеріалів	89
4.2.2 Кількісне дослідження присадних матеріалів.....	95
Висновки до розділу 4	96
РОЗДІЛ 5 ОБґРУНТУВАННЯ РИЗИКІВ ТА ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНОЇ ДОЦІЛЬНОСТІ РЕАГЕНТНОЇ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ	97
5.1 Розрахунок техногенних ризиків при утилізації пестицидів	97
5.2 Розрахунок еколого-економічної доцільності реагентної переробки фосфорвмісних пестицидних препаратів	101
5.2.1 Доходи від переробки пестицидів класу ФОС.....	101
5.2.2 Витрати на переробку ПП	102
5.2.3 Економічна ефективність переробки ПП	104
Висновки до розділу 5	106
ВИСНОВКИ.....	107
ЛІТЕРАТУРА	109
Додаток А Перелік та властивост досліджуваних пестицидів.....	122
Додаток Б Опис складових установки СМЦ-2.....	125
Додаток В Методика і обладнання для вимірювання кількісних властивостей диалкіл дитіофосфатів.....	126
Додаток Г Результати хроматографічного вимірювання.....	128
Додаток Д Дані про наявність відходів в Україні, в т. ч. фосфорвмісних пестицидів	131

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ВЕРХ	високоефективна рідинна хроматографія
ВООЗ	Всесвітня організація охорони здоров'я
ГДК	гранично допустима концентрація
ГДКрз	ГДК робочої зони
ГХ	газова хроматографія
ДФ-1	присадка до індустріальних мастил, що містить катіон цинку
ДФ-11	присадка до індустріальних мастил, що містить катіон барію
ЛД ₅₀	летальна доза, концентрація речовини, що викликає загибель 50 відсотків піддослідних організмів
МАФ	метал амоній фосфат
МС	маспектральний метод
НП	непридатні пестициди
ПП	пестицидний препарат
Р.М.	реакційна маса
РХ	рідинна хроматографія
ТШХ	тонкошарова хроматографія
ФОС	фосфорвмісні органічні сполуки
ФП	фосфорвмісні пестициди
ХЗЗР	хімічні засоби захисту рослин

ВСТУП

В Україні зберігається значна кількість залишків невикористаних, невпізнаних та некондиційних токсичних пестицидних препаратів (ПП). За офіційними даними на території України облікова їх кількість останнім часом складає 17,9 тис. тонн, з яких близько 1 тис. тонн ще зберігається у Вінницькій області. Крім того, за даними Національної доповіді про стан навколишнього природного середовища [1] в Україну щорічно ввозяться понад 25 тис. тонн пестицидів, з яких значна кількість складає фосфорвмісні ПП. При цьому частина завезених пестицидів не використовується у термін їх придатності. Під час їх зберігання, особливо на відкритих місцях, та використання вони потрапляють в підземні і ґрунтові води, а потім разом з водою їх залишки проникають в рослини та по харчовому ланцюгу в організми тварин, а також з продуктами харчування – в організм людини, зумовлюючи виникнення різноманітних важких захворювань [2] і отруєнь [3, 4].

Сучасні методи знезараження пестицидів, шляхи реабілітації і рекультивації місць їх зберігання, моделі поширення забруднюючих речовин в ґрунті, підземних та поверхневих водах недостатньо досліджені. Особливу групу непридатних пестицидів (НП) складають фосфорвмісні пестициди (ФП), дія яких на живі системи та методи знешкодження і отримання з них корисних продуктів досліджувалась в недостатній мірі. Крім того, ФП в результаті тривалого зберігання у зруйнованих спеціалізованих хімскладах, сховищах, місцях зберігання і накопичення, згубно впливають на навколишнє середовище та живі системи. Фізико-хімічні параметри поширення непридатних пестицидних препаратів (зокрема, глибина та площа забруднення навколо складів) недостатньо досліджені.

Методи переробки фосфорвмісних пестицидів внаслідок їх токсикологічної специфіки та особливої отруйності для людини і природи також майже не досліджувались. В недостатній мірі вони представлені в літературних джерелах, а дані стосовно них є розрізненими і фрагментарними. Сучасні методи утилізації пестицидних препаратів [5, 6, 7] не передбачають отримання з них корисних та екологічно безпечних продуктів, а це, в свою чергу, створює додаткове техногенне навантаження на навколишнє середовище за рахунок накопичення значних об'ємів токсичних відходів.

До цього часу проблему непридатних пестицидів вирішували лише в контексті утилізації або вивезення їх за межі держави, а інша складова цієї проблеми – відновлення ґрунтів та рекультивация забруднених земель на державному рівні практично не вирішувалась. Тому проблему переробки ФП необхідно вирішувати комплексно, системно, враховуючи науково обґрунтовані методи, засоби та рекомендації.

Важливий вклад у методологію екологічно безпечного знешкодження і утилізації пестицидів та інших отрутохімікатів і небезпечних відходів внесли вітчизняні та зарубіжні вчені, зокрема: М. М. Мельников, А. П. Ранський, В. Г. Петрук, В. П. Патика, І. П. Крайнов, М. С. Мальований, Р. Репетто, Е. С. Мартін, С. Ц. Тонг та інші науковці.

Враховуючи особливу небезпеку та токсичний вплив на довкілля і людину непридатних фосфорвмісних пестицидних препаратів, а також невирішеність проблеми відновлення забруднених ними прилеглих до хімскладів і місць накопичення територій, актуальним є розроблення саме комплексного методу переробки фосфорвмісних пестицидів з отриманням екологічно безпечних та корисних вторинних продуктів з одночасним відновленням забруднених земель.

Метою нашої роботи є наукове обґрунтування комплексного методу переробки непридатних фосфорвмісних пестицидів з отриманням корисних продуктів та рекультивации забруднених ґрунтів навколо хімскладів, що приведе до відновлення природного стану функціонування екосистем та підвищення екологічної безпеки регіону.

РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ПРОБЛЕМАТИКИ НЕКОНДИЦІЙНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТА ЇХ ТОКСИЧНОГО ВПЛИВУ НА ЛЮДИНУ І ДОВКІЛЛЯ

1.1 Загальна характеристика пестицидних препаратів та їх діючих речовин

1.1.1 Характеристика фосфорвмісних органічних речовин

Фосфорвмісні сполуки є одним з найбільш важливих класів отрутохімікатів, що застосовуються, зокрема в сільському господарстві. В даний час використовується понад сто представників цього класу сполук. Вони застосовуються як інсектициди, гербіциди, акарициди, нематодциди, дефоліанти, фунгіциди і т. д.

У фосфорвмісних органічних сполуках зв'язок між фосфором і вуглецем може бути різним. Атоми фосфору з вуглецем можуть бути зв'язані через атоми кисню або сірки. У деяких отрутохімікатах цього класу фосфор безпосередньо зв'язаний з вуглецем. Речовини, у яких фосфор безпосередньо зв'язаний з вуглецем, називаються фосфорорганічними сполуками (ФОС). Речовини, в яких фосфор зв'язаний з вуглецем через атоми сірки, кисню або атоми інших елементів, називаються органічними сполуками фосфору.

Широке застосування фосфорвмісних отрутохімікатів у сільському господарстві зумовлено тим, що багато з них мають цінні властивості та деякі переваги перед іншими отрутохімікатами. Низка фосфорвмісних органічних сполук має високу інсектицидну і акарицидну активність. Більшість цих сполук відносно швидко розкладається в організмах людей та тварин, тому вони не накопичуються у великих кількостях в органах і тканинах теплокровних та майже не викликають хронічних отруєнь. При цьому більшість фосфорвмісних отрутохімікатів в рослинах, ґрунті та в інших об'єктах зовнішнього середовища розкладається протягом декількох тижнів.

Недоліком органічних фосфорвмісних отрутохімікатів є їх відносно висока токсичність. Деякі органічні сполуки фосфору можуть проникати в організм через неушкоджену шкіру, не викликаючи на ній будь-яких видимих змін. Надійшовши таким чином в організм, фосфорвмісні органічні сполуки викликають гострі отруєння. Тому при роботі з цими речовинами необхідно суворо дотримуватись відповідних запобіжних заходів та техніки безпеки.

Висока токсичність фосфорвмісних органічних сполук пояснюється пригніченням цими речовинами ферментних систем людей і тварин. Особливо сильно вони пригнічують ацетилхолінестеразу, яка відіграє важливу роль в регуляції фізіологічних процесів організму.

Фосфорвмісні органічні сполуки впливають на активні центри ацетилхолінестерази, в результаті чого вона втрачає здатність регулювати процеси розкладання ацетилхоліну, що призводить до порушення деяких функцій організму [8, 9].

Дія фосфорвмісних органічних сполук на організм не може пояснюватися тільки впливом їх на ацетилхолінестеразу. Очевидно, в організмі є і інші чутливі до цих речовин біохімічні системи. Це підтверджується тим, що деякі добре очищені фосфорвмісні сполуки (зокрема, карбофос та тіофос) в умовах експерименту (*in vitro*) не викликають пригнічення ацетилхолінестерази, але після введення в організм виявляють високу токсичність [10, 11].

1.1.2 Препаративні форми та діючі речовини фосфорвмісних пестицидних препаратів

Пестициди – це біологічно активні речовини, здатні викликати порушення життєдіяльності теплокровних тварин, людини та сільськогосподарських рослин. Окрім того, часто пестициди потрапляють на нецільові об'єкти: в навколишнє середовище – ґрунт, повітря, водні басейни; знищують корисну фауну – ентомофагів та акарофагів, бджіл, комах запилювачів; переносяться на суміжні посіви та ценози, які не обробляють.

У нинішніх умовах господарювання, коли вирощування картоплі, більшості овочевих і плодових культур зосереджено в приватному секторі (фермерські господарства, присадибні та дачні ділянки), де пестициди застосовують люди, які не завжди обізнані з технікою безпеки під час роботи з ними, конче потрібним є постійне надання консультацій щодо охорони праці та охорони довкілля від забруднення цими небезпечними речовинами.

Пестициди розрізняють за призначенням, способом проникнення та характером дії на шкідливі організми, а також за хімічною будовою та складом.

За **цільовим призначенням** ПП розподіляють на такі групи: інсектициди (від шкідливих комах); акарициди (від рослиноїдних кліщів); молюскоциди (від молюсків); овіциди (від яєць комах і кліщів); лярвіциди (від личинок комах); репеленти (для відлякування комах); атрактанти (для принаджування комах); нематоциди (від рослиноїдних нематод); родентициди, зооциди (від гризунів); бактеріциди (від бактеріальних збудників хвороб); гербіциди (від бур'янів); дефоліанти (для передзбирального видалення листя); десиканти (для підсушування рослин); арборіциди (для знищення небажаної чагарникової і дерев'янистої рослинності) та ін.

Фосфорвмісні інсектициди та акарициди, залежно від способу їх надходження в тіло комах, умовно поділяють на: шлункові, що попа-

дають у шлунково-кишковий тракт з їжею; контактні – діють у разі контакту з будь-якою частиною тіла комах, кліща; системні – проникають у рослину і разом із соком рослин у шлунок комах і кліщів; фузіганти – проникають в організм через дихальні шляхи. Деякі препарати на основі мінеральних масел закупорюють дихальні шляхи. Більшість препаратів діють на імаго та личинок, а деякі з них знищують яйця комах і кліщів. Розрізняють препарати вибіркової (ощадливої) і невибіркової (суцільної) дії.

За **способом застосування** інсектициди поділяють на групи: для обробки насіння – протруйники, для внесення в ґрунт – ґрунтові, для обробки рослин під час вегетації тощо.

Фунгіциди за характером дії на збудника захворювання поділяють на два типи: захисні (профілактичні), що запобігають зараженню рослин, але не спроможні виліковувати уражені рослини, й лікувальні (терапевтичні), що знищують збудників хвороб, які проникли в рослинні тканини. Захисні та лікувальні фунгіциди бувають контактної і системної дії.

Контактні фунгіциди не проникають у рослини, а залишаються на їх поверхні й діють на збудників хвороб за безпосереднього контакту. Системні фунгіциди проникають у рослини та переміщуються в них, запобігаючи ураженню частин, на які були нанесені. Їх застосовують як перед початком захворювання, так і з появою перших його ознак.

Залежно від способів застосування, фунгіциди поділяють на групи: для обробки рослин під час вегетації; для обробки рослин у період спокою; для обробки насіння (протруйники), для внесення в ґрунт (ґрунтові фунгіциди).

Пестициди за **характером дії** на рослини умовно поділяють на дві основні групи: вибіркові – безпечні для певних сільськогосподарських культур, суцільної дії – знищують усю рослинність. Крім того, їх поділяють на контактні й системні.

За **хімічною природою** ПП поділяються на два класи: неорганічні та органічні. Окрім того, фунгіциди містять антибіотики. Переважна більшість засобів захисту рослин – органічні речовини.

Гігієнічна класифікація. Гігієнічна класифікація ґрунтується на ступені безпечності пестицидів для теплокровних тварин та людини і складається з таких основних показників: токсичності під час потрапляння через шкіру; рівня леткості (випаровуваність речовин і надходження в атмосферу); нагромадження в організмі (кумуляція); стійкості у різних середовищах, у тому числі й у довкіллі.

За **ступенем токсичності** для тварин і людей пестициди поділяють на такі класи (табл. 1.1).

За рівнем леткості речовини можуть бути дуже небезпечними – концентрація, що насичує повітря, більша чи дорівнює токсичній; небезпечними – більше порогової; малонебезпечними – не проявляють порогової дії.

За нагромадженням в організмі розрізняють 4 групи речовин: надкумулятивні – коефіцієнт кумуляції (Кк) (співвідношення сумарної дози за багаторазового введення, що спричиняє загибель 50 % тварин, до дози, що спричиняє в 50 % випадків загибель тварин за одноразового введення) менший 1, виражена кумуляція – $K_k = 1-3$; помірна – $K_k = 3-5$; слабковиражена – K_k – понад 5.

Таблиця 1.1 – Показники та класи небезпеки хімічних речовин

Показники	Норми концентрації		
	1 клас	2 клас	3 клас
Токсичність, LD_{50}	До 200	200–1000	Понад 1000
Персистентність в ґрунті, міс	Понад 12	6–12	Менше 6
ГДК в ґрунті, мг/кг	Менше 0,2	0,2–0,5	Понад 0,5
Персистентність в рослинах, міс	3 і більше	1–3	Менше 1
Вплив на харчову цінність сільськогосподарської продукції	Сильний	Помірний	Немає

За ступенем стійкості пестициди поділяють на: дуже стійкі – період розпаду до нетоксичних речовин понад 2 роки; стійкі – від 0,5 до 2 років; помірно стійкі – від 1 до 6 місяців; малостійкі – у межах місяця.

Щоб унеможливити негативну дію пестицидів на людей, тварин та довкілля, виробники засобів захисту рослин систематично ведуть роботи щодо їх удосконалення. До застосування не допускають препарати без всебічного вивчення їх дії на тварин, корисних комах, мікрофлору ґрунту, персистентності тощо. Розробляють правила щодо техніки безпеки під час роботи з кожним препаратом і регламенти їх застосування згідно з законами України: «Про захист рослин», «Про пестициди і агрохімікати», «Про забезпечення санітарного та епідеміологічного благополуччя населення», що викладені в «Переліку пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні».

Зокрема, в законі України [12] «Про пестициди і агрохімікати» (стаття 11) зазначено: «Транспортування, зберігання, застосування, утилізація, знищення та знешкодження пестицидів і агрохімікатів та торгівля ними здійснюється відповідно до вимог, встановлених чин-

ним законодавством, санітарними правилами транспортування, зберігання і застосування пестицидів і агрохімікатів та іншими нормативними актами. Особи, діяльність яких пов'язана з транспортуванням, зберіганням, застосуванням пестицидів і агрохімікатів та торгівлею ними, повинні мати допуск (посвідчення) на право роботи із зазначеними препаратами...»

1.1.3 Аналіз фізико-хімічних характеристик ФП, що підлягають реагентній переробці

Бурхливий розвиток хімії органічних фосфорвмісних речовин спонукав до інтенсивних їх досліджень та використання як біологічно активних сполук, починаючи від бойових отруйних речовин нервово-паралітичної дії і закінчуючи пестицидними препаратами широкого спектру дії.

Так, досліджено та впроваджено в сільському господарстві використання десятків тисяч ФП. Серед них представлені гербіциди та регулятори росту рослин: бенсулід, бутафос, гідрел, гліфосат, гліфосин, дигідрел, ізофос-3, а також інсектициди, акарициди, молочноциди, нематоциди і репеленти: амофос, антіо, аміфан, базудин, бромфос, валексан, гетерофос, диметон, дифонат, ізофенокс, карбофос, мелатіон, байтекс, фосфамід, хлорофос [13]. Найменшу групу складають фунгіциди, протравники зерна та бактерициди: агуфан, конен, рицид П. При цьому навести чітку кореляцію між будовою ФП 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;

- вибірковість біологічної активності, в першому наближенні, може бути обумовлена різними замісниками до базового фосфорвмісного фрагменту;

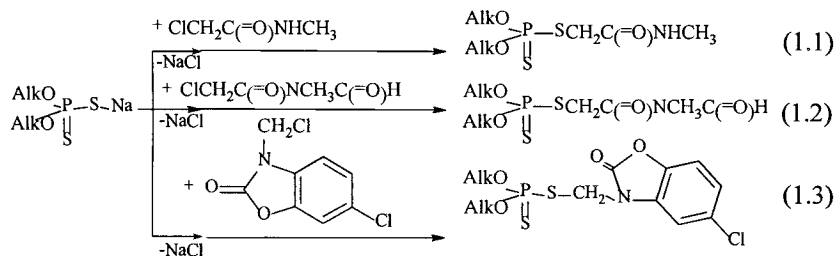
- найбільшу ефективність та використання ФП знайшли як інсектициди (боротьба з шкідливими комахами), акарициди (кліщі), нематоциди (круглі черви), репеленти (гризуни, комахи кровососи), тобто для боротьби з відповідними шкідливими організмами. Інші токсикологічні характеристики наведені в табл. А.1,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

Таким чином, серед типових фосфорвмісних пестицидів, що наведені в табл. Б.1 та Б.2, можна умовно виділити 4 класи сполук за характерними особливостями їх будови та розриву найбільш слабого зв'язку у випадку їх реагентної переробки, а саме атомам, що безпосе-

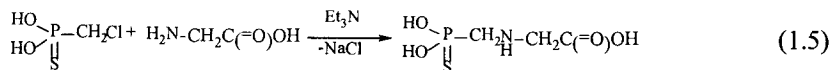
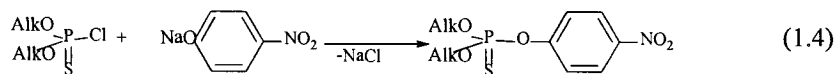
редньо приєднані до центрального атома фосфору, як це було визначено раніше [13].

Відповідно до класифікації ПП за токсичністю, наведеною в таблиці 1.1, до I класу небезпеки належать пестициди № 3, 4, до II класу небезпеки – № 1, 2, 5 і до III-го класу небезпеки – ПП № 6 (див. табл. Б.1, додаток Б).

Важливим для реагентної переробки ФП є ґрунтовний аналіз їх промислового синтезу. Остання стадія взаємодії вихідних сполук визначає утворення ФП, що з'єднуються по зв'язку S-C (фосфамід, антїо), S-N (фозолон), P-N (ґліфосат), P-O (метафос) за схемами (1.1–1.5):



де $\text{Alk}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$;



При цьому варто передбачити, що, наприклад, при лужному або кислотному гідролізі типових ФП, що наведені в табл. А.1, будуть розриватись, в першу чергу, наступні зв'язки ПП: S-C (фосфамід, антїо), S-N (фозолон), P-N (ґліфосат), P-O (метафос), оскільки енергія цих зв'язків буде мінімальною у порівнянні з іншими зв'язками.

Крім цього положення, при реагентній переробці ФП передбачалось врахування таких концептуальних положень:

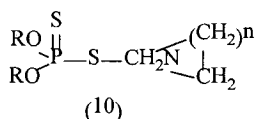
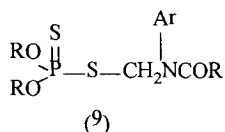
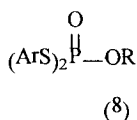
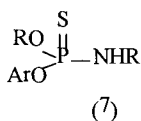
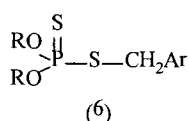
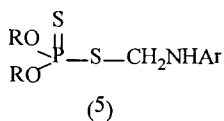
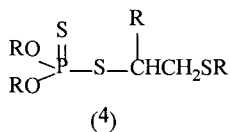
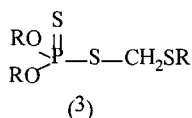
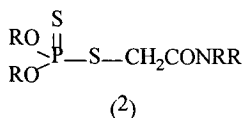
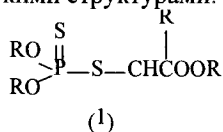
- модифікування діючої речовини ФП повинно включати найбільш прості хімічні процеси кислотно-основної взаємодії, комплексотворення, утворення малорозчинних осадів тощо;

- виділення діючої речовини ФП або її модифікованої форми повинно базуватись на традиційних процесах хімічної технології: осадження, фільтрування, екстракції, перекристалізації тощо.

1.2 Методи синтезу діючої речовини та токсикологічна активність ФП

Широкого поширення серед фосфорвмісних пестицидів знайшли похідні дитіофосфорної кислоти. Меш поширені похідні три- та тетрафосфорної кислоти через низьку інсектицидну активність [14].

Серед похідних дитіофосфорної кислоти найбільше значення мають препарати для боротьби з шкідниками рослин, фунгіциди та гербіциди. В якості цих пестицидів використовуються речовини із такими структурами:



де R – нижчі аліфатичні радикали; Ar – ароматичний чи гетероциклічний радикал.

Дитіофосфати порівняно з тіофосфатами є менш токсичні для ссавців. Водночас, збільшується стійкість сполук, внаслідок чого зростає тривалість дії препарату.

В ряді сполук типу (1) спостерігається закономірність залежності біологічної активності від будови. Всі сполуки типу (1) менш токсичні для хребетних, ніж відповідні фосфати і тіофосфати. Найменшу токсичність для хребетних мають змішані ефіри, в яких два вуглеводневих радикали пов'язані з фосфором через Оксиген та метили. Із збільшенням числа атомів Карбону в ефірних радикалах токсичність для хребетних збільшується без суттєвого посилення інсектицидної активності. Радикал R³ в меншій мірі впливає на токсичність змішаних ди-

тіофосфатів для хребетних, але при цьому значно впливає на інсектицидну активність. Найбільш високу інсектицидну активність проявляють сполуки, в яких R^3 – ароматичний радикал.

Значна відмінність в токсичності структур (1) для хребетних та членистоногих пояснюється неоднаковими шляхами метаболізму препаратів. Наприклад, карбофос в організмі комах переходить в більш токсичний тіофосфат – 0,0-диметол-S-[1,2-ди (етоксикарбоніл)] тіофосфат, в організмах теплокровних відбувається омилення ефірного залишку та отримується практично нетоксичний для тварин продукт.

Сполуки структури (2) мають не тільки контактну, але й системну дію. Високу інсектицидну активність та помірну токсичність для хребетних проявляють сполуки цього типу при наявності двох метильних груп. При заміні хоча б однієї метильної групи на етил чи пропіл токсичність сполук для ссавців збільшується без значної зміни інсектицидної активності. Відтак, у 0,0-диметил-S-(N-метилкарбомойлметил)-дитіофосфату (фосфаміду) $LD_{50} = 250$ мг/кг, а у 0-метил-S-(N-метилкарбомойлметил)-0-етилдитіофосфату – 12 мг/кг.

Заміна метилу в карбомойльній групі на етил суттєво не впливає на токсичність сполук, але зі збільшенням числа атомів вуглецю біля Нітрогену інсектицидна активність сполук зменшується. При заміні другого атому Гідрогену біля Нітрогену інсектицидність також зменшується. Інсектицидні властивості мають також сполуки, що містять дипептидні групи, кінцевий карбоксил яких етерифікований нижчим спиртом.

Введення у вуглеводневий радикал біля Нітрогену карбоксильної чи карбомойльної груп призводить до отримання інсектицидних сполук з помірною токсичністю для теплокровних.

Структури сполук (3) та (4) мають сильні акарицидні та інсектицидні властивості, а структури типу (3) також є ґрунтовими інсектицидами. Для цих ефірів можна відзначити закономірні зміни інсектицидної та акарицидної активності від будови.

Для похідних (3) зі збільшенням числа атомів вуглецю, починаючи з двох, в ефірних радикалах активність сполук зменшується по відношенню до шкідників рослин і тварин. Введення до CH_2 -групи хлору чи трет-бутилової групи призводить до отримання активних ґрунтових інсектицидів, але досить токсичних для ссавців. При заміні аліфатичного радикалу R^1 на ароматичний токсичність для ссавців зменшується.

Серед сполук (4) найменшу токсичність для ссавців мають сполуки з $R_1=R_2=CH_3$. При цьому заміна одного метильного радикала на

етильний чи вищий вуглеводневий радикал призводить до підвищення токсичності, а також до посилення інсектицидної дії. При збільшенні сумарного числа атомів вуглецю в R_1 та R_2 , починаючи з 5, утворюються сполуки з відносно малою інсектицидною активністю.

Введення в R_3 різних функціональних груп призводить до отримання сполук з високою інсектицидною активністю. При цьому найбільшу активність мають змішані дитіофосфати, що містять у метиленовому зв'язку карбоксильну або карбамідну групи.

Крім того, високу інсектицидну активність мають відповідні сульфоксиди і сульфоніли.

Сполуки, в яких R_3 – залишок диалкілдитіофосфорної кислоти, також мають інсектицидні властивості.

Заміна сульфідної сірки на кисень, пов'язаний з арильною групою, в більшості випадків призводить до підвищення фітоцидних властивостей. Деякі сполуки такого типу запропоновані в якості гербіцидів.

При переході від похідних дитіофосфорної кислоти до похідних три-і тетратіофосфорних кислот інсектицидна і акарицидна активності знижуються і зростає фунгіцидна активність та фітотоксичність.

Заміна вуглеводневого радикала біля сульфідної сірки на залишок тіокарбамінової або диалкілдитіокарбамінової кислоти призводить до отримання речовин з фунгіцидними властивостями. При заміні сульфідної сірки на ациламіно- або алкіламіногрупи утворюються речовини з різною пестицидною активністю.

При наявності біля Нітрогену залишків карбонових кислот змішані ефіри дітіофосфорної кислоти проявляють інсектицидні і акарицидні властивості. Аналогічні властивості мають і алкіламінопохідні, але вони високотоксичні для ссавців. Якщо ацил є залишком аліфатичної сульфокислоти, то сполука проявляє інсектицидні властивості. При введенні ж залишку ароматичної сульфокислоти різко підвищується фітоцидність і такі речовини мають гербіцидну дію.

Активними інсектицидами є змішані дитіофосфати, що містять в одному з ефірних радикалів один або декілька атомів галогену.

Сильні інсектицидні і нематодцидні властивості виявлені у О-алкіл-О-арил-5-пропілдитіофосфатів. Деякі з них отримали досить широке практичне застосування. Заміна пропільного залишку на інші призводить до різкого зниження інсектицидності, а в деяких випадках і до підвищення токсичності для ссавців.

Активними інсектицидами є О,О-діалкіл-5-арил-етинілдитіофосфати [14] і деякі інші сполуки, що містять кратні зв'язки в одному з ефірних радикалів.

Фунгіцидні властивості мають багато амідоефірів дитіофосфорної кислоти. Активними фунгіцидами з високою вибірковістю дії є О,О-діалкіл-5-бензілдитіофосфати і, особливо, О,S-Діалкіл-5-бензілдитіофосфати як незаміщені, так ті, що містять різні замісники в бензильному радикалі, а також діамід-S-бензілдитіофосфати. Фунгіцидну дію виявляють також О-алкіл-S,S-диарилдитіофосфати, а О,S,S-триалкілдитіофосфати дають нематодцидні властивості.

При цьому варто зазначити, що інсектицидну і фунгіцидну активність мають багато змішаних ефірів дитіофосфорної кислоти, що містять в одному з ефірних залишків гетероциклічні фрагменти.

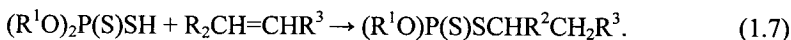
1.2.1 Синтез змішаних ефірів дитіофосфорної кислоти

Використовуючи реакції солей діалкілдитіофосфорної кислоти з галогенідами можна отримувати практично всі сполуки галоген похідних з досить рухливим галогеном, наприклад, з бензилгалогенідів, ефірів та амідів монохлороцтової кислоти і подібних сполук:



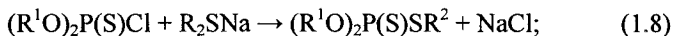
Можна використовувати не тільки солі діалкілдитіофосфорних кислот, а й вільні кислоти (1.6, Me = H). В цьому випадку процес перебігає при більш високій температурі. Реакцію з солями, зазвичай, проводять у водному середовищі або в органічних розчинниках, а реакцію з кислотами – без розчинників.

Змішані дитіофосфати різних типів, у тому числі, що містять гетероциклічні радикали, можна отримувати з реакції приєднання О,О-діалкілдитіофосфорних кислот до ненасичених сполук:

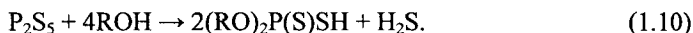


Реакцію проводять без розчинника або з використанням полярного розчинника. Іноді, як розчинник, використовують надлишок реагенту, до якого приєднують діалкілдитіофосфорну кислоту.

Для синтезу дитіофосфатів можна використовувати також реакцію діалкіл хлортіофосфатів з тіолами в присутності акцепторів хлороводню, в якості яких застосовують гідроксиди і карбонати лужних металів, органічні основи (1.8), реакцію дихлорангідридів алкілфосфорної кислоти з тіолами лужних металів (1.9), а також реакцію алкілдихлордитіофосфатів з фенолами і спиртами в присутності акцепторів хлороводню (1.10).



Необхідні для синтезу змішаних ефірів дитіофосфорної кислоти О,О-диалкілдитіофосфати зі значним виходом утворюються при взаємодії пентасульфїда фосфору зі спиртами [15]:



Реакцію проводять в органічному розчиннику або в розчині одержуваної діалкілдитіофосфорної кислоти. Як побічні продукти, в невеликих кількостях утворюються триалкілдитіофосфати.

Для синтезу О,О-диалкілдитіофосфорних кислот велике значення має чистота вихідного пентасульфїду фосфору. При цьому домішки збільшують кількість і вміст побічних продуктів, відділення яких пов'язане зі значними труднощами. Найчастіше пентасульфїд фосфору отримують прямою реакцією сірки і жовтого фосфору, взятих в еквівалентних кількостях при підвищеній температурі. При використанні досить чистих вихідних речовин не потрібно подальше очищення одержаного продукту. У разі необхідності пентасульфїд фосфору очищують, зазвичай, за допомогою вакуумної сублимації.

При виробництві О,О-диметилдитіофосфорної кислоти, як правило, виходить кислота, забруднена триметилдитіофосфатом. Їого відокремлюють відгоном з гострою парою або переводять кислоту в натрієву або амонієву сіль, потім триметилдитіофосфат відокремлюють від отриманої солі екстракцією органічним розчинником, а вільну диметилдитіофосфорну кислоту з солі виділяють дією сірчаної кислоти. Таким способом вдається отримати кислоту з вмістом основної речовини близько 97–98 %.

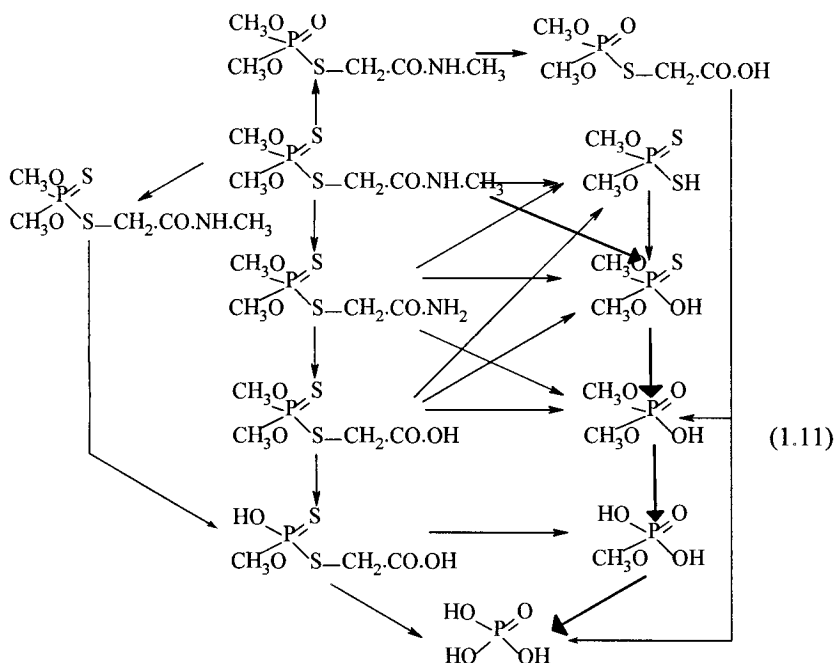
При цьому варто зазначити, що при реакції спирту з пентасульфїдом фосфору в середовищі діалкілдитіофосфорної кислоти в результаті місцевих перегрівів за рахунок теплоти реакції може початися ізомеризація Пишемука [15], яка нерідко перебігає з вибухом.

Деякі похідні дитіофосфорної кислоти, що отримали практичне застосування, наведені в додатку Б, табл. Б.2.

На практиці, найбільш широко використовується фосфамід, карбофос, фозолон, фталофос.

Фосфамід (структура 1, табл. Б.1) при нагріванні може перегрупуватися в відповідний тіоловий ізомер, який має більш високу токсичність. При окисленні відбувається відщеплення тонової сірки і утворюється монотіофосфат. Фосфамід легко гідролізується в розчи-

нах лугів та кислот. Його метаболізм в рослинах та в живих організмах може бути представлено загальним рівнянням:



Фосфамід відносно швидко деструктує при зберіганні в умовах підвищеної температури, тому має невеликий термін зберігання. Домішки, що містяться в препараті, прискорюють його розкладання. Особливо швидко відбувається розкладання препарату в присутності органічних основ, які легко алкілізують з фосфамідом. Розчини препарату в органічних розчинниках більш стабільні.

Для отримання фосфаміду можна використовувати два основних методи: реакцію солей O,O-диметилдитіофосфатної кислоти з метилхлорацетамідом та реакцію S-(алкоксикарбонілметил)-O,O-диметилдитіофосфату з метиламіном при низькій температурі. Першу реакцію, як правило, проводять в водно-органічному середовищі при підвищеній температурі. Вихід продукту складає 80–95% в залежності від чистоти вихідних речовин. За другою реакцією вихід складає близько 90 %. Проте через наявність домішок метиламіну він менш стабільний при зберіганні.

1.2.2 Препаративні форми пестицидів

Для застосування в сільському господарстві та інших галузях виготовляють різні препаративні форми пестицидів: змочувані порошки (з. п.), водні концентрати суспензій (к. с.), концентрати емульсій (к. е.), водні розчини (в. р.), гранульовані пестициди (г.), водорозчинні гранули (в. г.). У мікрокапсульованих препаратах діюча речовина вміщена в оболонку (капсулу), яка легко руйнується під впливом тих або інших речовин, світла, механічним шляхом або при нагріванні. Товщина капсули – 5–100 мкм. Ці препарати застосовують тоді, коли необхідно виключити прямий контакт людини, тварин і рослин з діючою речовиною на певний час або уповільнити його вплив. Мікрокапсульовання пестицидів перспективне і набуватиме ширших масштабів у міру збільшення випуску дешевих плівкоутворювальних речовин.

До нових препаративних форм пестицидів належать текучі суспензії, що є мікрогранулами, які розпадаються у воді з утворенням стійкої суспензії. Набувають поширення пестициди у формі змочуваних порошків, текучої пасти тощо. При розведенні водою вони утворюють суміш суспензії та емульсії, яка ефективніша, ніж проста суспензія.

1.3 Сучасні методи знешкодження фосфорвмісних органічних речовин

Існує багато методів знешкодження та утилізації пестицидів (рис. 1.1), але найбільш обґрунтовані економічно та екологічно саме методи іммобілізації, захоронення, термічної та реагентної переробки [16].

1.3.1 Термічні методи знешкодження

Термічний метод [17] не вимогливий до коливань концентрацій газових речовин в кінцевому газовому потоці, а саме термічне знешкодження проходить з використанням кисню повітря, як найбільш дешевого та доступного окисника. При термічному знешкодженні пестициди спалюють в атмосфері повітря. В результаті утворюються кислі кінцеві гази, які токсичні для довкілля. Ці гази після термічної утилізації для забезпечення екологічної чистоти додатково очищують.

Термічний метод ефективно використовується для термічного знешкодження газоповітряної суміші «гептилу», зокрема, на ВО ПМЗ (м. Дніпропетровськ) [18].

Метод має невисоку вартість переробки і відносну простоту, але наявність вторинних токсичних газів не вирішує проблему в цілому, а лише зменшує її обсяги.

1.3.2 Імобілізація, складування та захоронення на полігонах

У випадку недоцільності термічного знешкодження пестицидів, або неможливості забезпечення екологічної чистоти газів на вихлопній трубі, передбачається іммобілізація у вторинних полімерах з їх вмістом до 20–40 % мас. і наступним капсулюванням в полімерну оболонку та тавруванням «Небезпечно! Отруйні речовини!» При цьому, в залежності від хімічного складу ПП, можлива гаряча іммобілізація (–160 °С, екструзія) та холодна іммобілізація (–20 °С, пресування).



Рисунок 1.1 – Структурна схема застосування методів знешкодження непридатних ХЗР [17]

Основним законодавчим документом який регламентує складування і захоронення відходів є закон України «Про відходи», що набув чинності у 1998 р.

Відповідно законодавчим і нормативним актам і документам України захоронення відходів – це процес переміщення відходів у певне місце, наприклад, в сховище відходів, яке призначено для уникнення потрапляння шкідливих або токсичних речовин, що містяться у цих відходах, в довкілля.

Всі відходи розміщують і зберігають на звалищах, відвалах, а також у хвостосховищах і на спеціально обладнаних полігонах та складах.

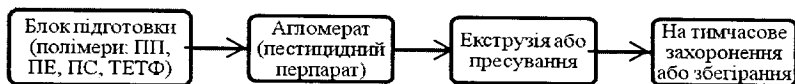


Рисунок 1.2 – Схема іммобілізації ПП

1.3.3 Реагентні методи знешкодження

В основу процесу покладено кислотно-основну взаємодію [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28], яка забезпечує максимальний вихід діючої речовини пестицидного препарату та мінімізацію вторинних відходів і токсичного впливу на людину та довкілля. При цьому для забезпечення економічності процесу використовується діюче технологічне обладнання хімічних заводів України, їх комунікації, очисні споруди та інше [29]. У випадку необхідності монтування ділянки для реагентної переробки ПП (як приклад, підприємство "Радон") може бути використане вітчизняне хімічне обладнання, що випускається на заводах України [30].

Треба зазначити, що із перерахованих вище методів знешкодження ПП найбільш оптимальним, доступним і екологічно-безпечним є реагентні методи, які, крім всього іншого, дозволяють отримати корисні для практики вторинні продукти.

1.4 Методи аналізу фосфорвмісних пестицидних препаратів

Важливим етапом утилізації є ідентифікація вихідних діючих речовин в препаративних формах [31] та аналітичний контроль залишкових концентрацій ПП, як правило, у вторинних водних та водно-органічних розчинах [32, 33, 34, 35, 36, 37].

Нами розглянуті найбільш поширені методи контролю та визначення фосфорорганічних пестицидів (ФП) в ґрунтах, воді та харчових продуктах рослинного походження.

1.4.1 Тонкошарова хроматографія

Тонкошарова хроматографія (ТШХ) на першому етапі контролю дозволяє суттєво скоротити загальний час аналізу ПП при використанні таких методів як газова хроматографія (ГХ), рідинна хроматографія (РХ), газорідинна хроматографія (ГРХ), високоефективна рідинна хроматографія (ВЕРХ), або їх поєднання з мас-спектральним

(МС) методом аналізу: ГХ-МС, РХ-МС, ВЕРХ-МС. В табл. 1.2 наведені деякі дані стосовно використання ТШХ для початкового аналізу діючих речовин ФП.

Наведені в таблиці дані свідчать про те, що ТШХ досить ефективно використовується при початковому аналізі ФП, з використанням доступних твердих фаз та елюентів.

1.4.2 Газова та газорідинна хроматографія

Наукові публікації з газового та газорідинного методів визначення ФП досить обмежені. Так, в роботі [38] констатується про розробку ГХ-методу визначення залишків ФП в муці, який включає їх автоматичну екстракцію етилацетатом, ідентифікацію та кількісне визначення. В роботі [39] зазначено використання 6 розчинників (етилацетат, толуен, ізооктан, ацетон, гексан, ацетонітрил) при екстракції та визначенні ФП. Досліджені ФП стабільні в ацетонітрилі з добавкою 0,1% АсОН; дикофол і талоніл не стабільні в ацетоні; фентіон і дисульфон розкладались в етилацетаті. В роботі [40] метод ГХ використовували сумісно з твердофазною екстракцією для визначення атрацина, хлорпірифоса, малатіона і бутахлора в природних водах. При цьому використовували твердофазну екстракцію і ГХ з азотно-фосфатним детектором.

Таблиця 1.2 – Умови визначення деяких ФП методом тонкошарової хроматографії

№ п/п	Пестициди	Умови аналізу			Література
		тверда фаза	елюент	Rf*	
1.	Атразин, карбарил, карбофуран, аксурон, діурон, диметоат, імізаліл, оксаміл, метомідофос	силікагель	етилацетат, дихлорметан		[41]
2.	Мікотоксиканти	пластини КСК			[42]
3.	Метафос, трихлорметафос-3	пластини КСК	хлороформ: бензен=1:1	0,28–0,31	[43]
4.	Диметоат	пластини «сорбфіл»	толуен:етанол: ацетатна кислота=7:1:0,1	0,52	[44]

Примітка: * Rf – це безрозмірна величина, яка показує відношення пройденного шляху плями речовини на пластинці ТШХ до пройденного шляху елюенту.

1.4.3 Високоєфективна рідинна хроматографія

В роботі [45] розроблено методику визначення ПП нового покоління: індоксакарба, карбосульфана, хлорсульфурана, тірама, дазаметта, та інших у воді, ґрунті і повітрі методом ВЕРХ. Експериментально встановлено умови вилучення означених ПП: вода – екстракція хлороформом; повітря – прокачування через сорбент ХАД-2 або полісорб з наступним екстрагуванням ацетоном, хлороформом або ацетонітрилом. В роботі [46] розроблено метод ВЕРХ з використанням флуоресцентного детектора для визначення залишкових кількостей гліфосата в цукрі. За оригінальною методикою екстрагують гліфосат, висушують його, розчиняють в етилацетаті та використовують для кількісного визначення. В роботі [47] наведено універсальну методику визначення залишкових кількостей 73 пестицидних препаратів в овочах і фруктах з використанням ВЕРХ сумісно з тандемною мас-спектроскопією. Залишкові кількості ПП із продуктів харчування вилучали екстракцією ацетонітрилом з подальшим їх кількісним визначенням [48].

1.4.4 Газова хроматографія/мас-спектрометрія

Метод ГХ/МС знайшов широке використання при аналізі різних природних об'єктів на наявність в них залишкових кількостей ПП із класу хлорорганічних (ХОП) та фосфорорганічних пестицидів (ФП) [49]. Так, в роботі [50] розроблено мультизалишковий метод визначення 90 ПП в свіжих овочах і фруктах. Залишкові кількості ПП екстрагували ацетоном та очищали їх на високочистому полістирол-дивинілбензольному полімері LiChrolutEN з наступним їх визначенням.

В роботі [51] методом ГРХ/МС визначено залишкову кількість ПП трифлуарина, перметрина в річковій воді з використанням твердофазної мікроекстракції на поліакрилатному сорбенті. В роботі [52] визначено ФП (паратіон-метил, фенітротіон, малатіон, фентіон, бромфос, бромфос-етил, фенміфос, етіон) з використанням екстракції розчинником з проміжною полімерною мембраною. В роботі [53] досліджені оптимальні умови іонізації 19 ФП та їх визначення методом ГХ/МС. При цьому досліджено вплив температури, електронної густини, інтенсивності емісії і тиску газу (амоніак або амоніак в метані) на отримані мас-спектри. В роботі [54] досліджено визначення мікрокількостей ФП в різних тканинах людини. Аналіз включав екстракцію ФП сумішшю етанол-етилацетат, очищенням екстрактів гелпроникаючою хроматографією і визначенням ФП сполученням ГР/МС при мінусовій хімічній іонізації в режимі моніторингу інтенсивності піка вибраного іона.

1.4.5 Рідинна хроматографія/мас-спектрометрія

На відміну від комбінованого методу ГХ/МС, який на сьогодні знайшов широке використання, комбінований метод РХ/МС знайшов менше практичне використання. В роботі [55] розроблено методику визначення 16 мультикласів ПП, які, як правило, використовують для захисту зернових культур та протравників зерна. Стадія пробопідготовки включала використання суміші елюентів етилацетату і натрію сульфату в присутності 6,5 М розчину NaOH. Отриманий екстракт без додаткового очищення використовували для визначення ПП, використовуючи метод РХ/МС в режимі позитивних іонів [56].

1.5 Вплив пестицидів на людину і довкілля

1.5.1 Вплив пестицидів на живі системи

Наведені дані [57] свідчать про те, що підвищення захворюваності населення України, яка характеризується регіональною диференціацією, пов'язане із загальним забрудненням довкілля, в якому пестицидна складова має значну частину. Так, за даними МОЗ України, відзначається суттєвий ріст кількості захворювань у Центральній та Північно-Східній частині держави, де він перевищує середні показники відповідно на 8,2 і 3,5 %. В останній час різко підвищилась кількість алергенних захворювань серед сільського та міського населення України. Все це свідчить про те, що пестицидні препарати за своїм фізіологічним впливом на живі організми можна порівняти з високотоксичними отруйними речовинами уповільненої дії. А саму препаративну форму застарілого пестициду слід розглядати як зовсім новий об'єкт – хімічний мутант з невідомими фізико-хімічними та токсикологічними характеристиками [58].

1.5.2 Віддалені наслідки контакту людини з пестицидами

Дослідження, проведені при вирощуванні різних сільськогосподарських культур, засвідчили серйозні наслідки застосування пестицидів для здоров'я, що включали підвищення частоти і тяжкості інфекційних захворювань. При розпиленні численних сполук пестицидних препаратів, в тому числі хлорорганічних і високотоксичних фосфорорганічних інсектицидів, негативному впливу піддаються працівники і населення, що проживає поряд з полями через значний рівень цих сполук у воді, повітрі та їжі [59]. Дані свідчать про те, що пестициди спричиняють шкоду для систем органів дихання, кровоперенесення, залишаючи невідомим вплив на імунну систему. Інфекційні захворювання також були частішими на забруднених пестицидами територіях [60].

Люди, які працюють з пестицидами і піддаються впливу пестицидів, входять в групу підвищеного ризику захворювання деякими

видами раку [61]. Поза всяким сумнівом, пацієнти, чия імунна система навмисно або випадково піддалась впливу пестицидів мають різночасно високі показники ризику захворювання лімфомою Ходжкіна. Пацієнти, які отримували циклоспорин, імуносупресивну хімічну речовину, мають 100-кратне збільшення ризику лімфатичних пухлин. Більшість пухлин, пов'язані з імуносупресією, це лейкози та лімфоби [60].

Фермери, які працюють з хлорвмісними та фосфорвмісними пестицидами, мають вищі ризики загальної смертності, хвороб серця, раку та інших хвороб, у порівнянні з середньостатистичними даними інших людей того ж віку [60]. Оцінені дослідження з фермерами виявили значно вищі ризики для хвороби Ходжкіна, меланом, множинної мієломи, лейкозів (всіх видів з якими пов'язані хвороби імунної системи), раку губи, шлунка та передміхурової залози [62]. Вищі ризики також були виявлені в цій групі досліджуваних для неходжкінської лімфоби, раку мозку і сполучної тканини, але відмінності від середньостатистичних даних не були статистично значущими. Ці результати були отримані при епідеміологічних дослідженнях, що проводились в США, Канаді, Європі, Австралії, Китаї та на Філіппінах [63]. На тлі зниження загального здоров'я і захворюваності на рак, ці підвищені ризики вказують на наявність професійних факторів ризику.

Таким чином, пестициди суттєво впливають на здоров'я населення і якість навколишнього середовища, що викликано, перш за все, недосконалими технологіями зберігання та відсутністю фінансування на їх утилізацію.

1.6 Аналіз шляхів поширення та перетворення пестицидів в навколишньому середовищі

Одна з основних проблем при роботі з пестицидами – це процес їх трансформації. Коли пестициди попадають в ґрунт чи ґрунтові води, вони можуть бути модифіковані за допомогою мікроорганізмів, рослин і тварин. Термін «трансформація» включає в себе всі зміни в хімічній структурі чи складі пестицидів.

Існують три основних процеси перетворення: фотохімічні процеси, хімічні процеси, мікробні процеси [64].

При цьому «мікробна деградація пестицидів» – це процес, при якому мікроорганізми пристосовуються до дії пестицидів і виробляють ферменти, здатні трансформувати їх в менш шкідливі сполуки.

Коли пестициди поглинаються ґрунтом, вони впливають на обмінні процеси ґрунтових мікроорганізмів, які є основним визначальним фактором існування та для руху пестицидів у надрах, бо лише вони руйнують пестициди до сполук H_2O , CO_2 та неорганічних солей у товщі ґрунту.

Основні фактори, що впливають на мікробне населення ґрунту є: рН ґрунту, вміст органічних речовин, вологість ґрунту, температура, аерація, потужність катіонного обміну.

При цьому іноді дуже важко провести межу між мікробною трансформацією та хімічними перетвореннями. Хімічна трансформація відбувається з молекулами пестициду, як тільки пестициди починають взаємодіяти з водою. Є кілька фізичних і хімічних властивостей, які впливають на хімічні реакції, пов'язані з водою. Вони включають в себе рН середовища, буферну ємність, вільну та загальну кислотність, температуру, вміст розчинених органічних і неорганічних сполук, наявність іонів металів тощо.

Тип ґрунту, в якому пестицид застосовується, також впливає на хімічні перетворення. Гідроліз та окисно-відновні реакції у відкладеннях, як правило, розглядаються як найбільш важливі хімічні перетворення.

Фотохімічне перетворення є теж важливим для деградації багатьох пестицидів, особливо тих, що застосовуються на поверхні ґрунту та рослин.

Пестициди можуть переміщатися в ґрунті декількома різними шляхами. Найбільш поширеними з них є «масовий потік» і «дифузія». Масовий потік – це рух пестицидів потоком води, який може транспортувати молекули пестициду дуже швидко та на великі відстані. Масовий потік в ґрунті є функцією швидкості руху води і характеристик ґрунту. Дифузія відбувається більш випадковим чином, ніж масовий потік. Це відбувається, коли пестициди рухаються з області з високою концентрацією в область з низькою концентрацією шляхом випадкового молекулярного руху. Дифузія набагато повільніша, ніж масовий потік, через її випадковість. Це залежить від характеристик ґрунту і молекулярної будови пестицидів [64].

Час напіврозпаду пестицидів у ґрунті визначається як час, необхідний для перетворення половини початкової кількості пестицидів. Таким чином, якщо час напіврозпаду пестицидів становить 30 днів, половина залишиться після закінчення 30 днів, чверть після 60 днів, та одна восьма після 90 днів і так далі. Здавалося б, короткий період напіврозпаду означає, що у пестицидів немає можливості переміщатися далеко в навколишнє середовище. Однак, якщо пестицид дуже добре розчиняється у воді і є необхідні умови, він може рухатися швидко через товщу ґрунту. При просуванні від поверхні в товщу ґрунту деградація йде повільніше, через зміну параметрів середовища на більш помірні для пестициду, через зміну таких агресивних для нього параметрів, як сонячне світло і бактерії. Чим глибше пестицид проникає в

грунт, тим повільніше він деградує і таким чином має шанс потрапити в ґрунтові води.

З іншого боку, дуже стійкі нерозчинні пестициди можуть поводити себе іншим чином. Вони, як правило, не проникають в товщу ґрунту та ґрунтові води. Однак можуть створювати проблеми іншими способами, оскільки вони залишаються на поверхні протягом тривалого часу, де можуть піддаватись стоку і можливому випаровуванню. Це може призводити до переміщення пестицидів через атмосферу і накопичення їх у віддалених районах.

1.7 Склади та сховища, які потребують відновлення або знесення, та рекультивація ґрунтів

Важливою екологічною проблемою є проблема складів, на яких зберігалися ПП. Пестициди можна переробити чи вивезти за кордон, але напівзруйновані склади залишаються. Вони, як правило, містять залишки некондиційних, непридатних токсичних пестицидів. Території навколо складів забруднені просяклыми ПП. За деякими дослідженнями [65] залишки пестицидів забруднюють територію навколо складів до 500 метрів.

Для прикладу, у Вінницькій області складів ПП у 2006 році було 706. Пізніше деяка кількість ПП була звезена на 12 опорних складів з охороною та передані від мінприроди до міністерства надзвичайних ситуацій. Решта, ще з середини 1990-х років не доглядаються. Близько 60 відсотків напівзруйновані, не мають даху та перекриття.

Кожен із складів займає територію приблизно від 0,5 до 5 га. Якщо врахувати забруднені землі навколо них, то непридатними можуть бути до 10–12 га родючої землі поблизу кожного складу.

Україна – аграрна держава. Земля – її основне багатство. Вирішення проблеми складів, очищення, рекультивація територій, відновлення продуктивності та повернення її до цільового використання є важливим питанням безпеки держави. Дослідження шляхів ремедіації ґрунтів та рекультивації земель є вкрай актуальним.

Науковцями було проведено наукове дослідження просякання пестицидів у товщу на прикладі складу отрутохімікатів села Лука-Мелешківська поблизу Вінниці. При цьому було встановлено перевищення концентрацій деяких пестицидів на глибину до 6 м.

Науковцями [66] було досліджено поширення пестицидів довкола складів та встановлено перевищення їх концентрації у різнотрав'ї на відстані до 500 м.

Наразі, відомо багато шляхів відновлення землі від різноманітних забруднень: нафта, вугілля, відходи будівництва, ТПВ і т. д. Проте майже не існує методів та технологій очищення землі забрудненої пе-

стицидами з багатократним перевищенням ГДК. Знання відновлення земель від забруднень інших галузей можна використати для проблеми земель забруднених пестицидами.

Відновлення всіх забруднених територій проводять в 3 етапи [67, 68]: підготовчий, технічний, біологічний. На першому етапі проводять розвідувальні роботи, розробляють проект. Технічний етап полягає в вивезенні конструкцій, розчистці місцевості, знятті покриття та забрудненого ґрунту, формуванні родючого шару. На завершальному етапі вносяться добрива, проводиться засадження рослинами і подальший догляд за ними [67, 68]. Така схема при певному модифікуванні може бути використана і для складів отрутохімікатів.

З нашої точки зору, проблему складів також необхідно вирішувати, причому без відокремлення від проблеми пестицидів, а в комплексі.

1.8 Аналіз методів рекультивації земель, забруднених фосфорвмісними пестицидами

1.8.1 Очищення та санація земель, зайнятих складами пестицидних препаратів та мінеральних добрив

Розрізняють такі види відновлення земель: тимчасова і постійна рекультивація та рекультивація ландшафтів. Тимчасова передбачає відновлення ділянок, використання яких не заплановане. Як правило, вона обмежується озелененням. Постійна рекультивація передбачає повне відновлення локальних, незначних ділянок землі до попереднього стану. При цьому використовують комплекс заходів, спрямованих на збільшення вмісту гумусу, зменшення токсичних речовин, озеленення, покращення структури ґрунту і т. д. Рекультивація ландшафтів направлена на відновлення великих територій до попереднього стану. Відрізняється від постійної рекультивації своїми масштабами та обсягами.

Рекультиваційні роботи поділяються на три етапи: підготовка (планування), технічний етап, біологічний. Підготовка містить в собі дослідження порушених земель, їх типізацію, вивчення властивостей, проектування технічного та біологічного етапу. Технічна рекультивація передбачає зняття та вивезення ґрунту з суттєвим перевищенням ГДК шкідливих речовин, проведення робіт хімічної та фізичного очищення ґрунту (внесення хімічних реагентів), засипання поверхні родючим ґрунтом, вирівнювання поверхонь і т. д. Біологічна рекультивація виконується на завершальних стадіях відновлення земель, проте може займати найбільше часу. Основними методами біологічної рекультивації є відновлення родючості ґрунту за допомогою рослин та мікроорганізмів. Існує багато видів біологічної рекультивації: сільськогосподарська, лісгосподарська, водогосподарська, рекреаційна та

санітарно-гігієнічна. У випадку відновлення земель складів пестицидних препаратів доцільною, на нашу думку, є лише санітарно-гігієнічна, оскільки території складів не відповідають нормативам саме через перевищеннях ГДК шкідливих речовин. У багатьох випадках проводити рекреаційну, сільськогосподарську, водогосподарську рекльтивації на таких землях неможливо, а іноді – недоцільно.

1.8.2 Відновлення конструкцій складів та сховищ з високим вмістом фосфорвмісних органічних сполук

Оскільки з України частково вивозяться пестициди, то деякі склади та сховища залишаються непотрібні та потребують очищення від залишків пестицидів. Також багато складів були раніше звільнені від накопичених за радянських часів пестицидів. В результаті виникає проблема з цими складами та їх залишками. Використовувати ці конструкції не можна, оскільки вони просякнуті пестицидами. Тому необхідно провести низку дій направлених на їх знезараження.

Аналіз літературних даних [69] очищення конструкцій від CO₂ та пестицидів показав низький рівень дослідження цієї проблеми. В більшості публікацій все зводиться до загальних рекомендацій з очищення від нафтових розливів чи поверхнево активних речовин, в той час як проблемою очищення конструкцій, просяклих пестицидами, майже не займалися. Тому необхідно розробити науково - обґрунтовані рекомендації очищення конструкцій складів до допустимого рівня.

1.9 Перспективні галузі практичного використання модифікованих форм пестицидних препаратів

Очевидно, що проблему пестицидних препаратів необхідно вирішувати, а ПП, які є непридатними, некондиційними та нерозпізнаними, необхідно утилізувати методами, які є економічно та екологічно обґрунтованими і доцільними. У світовій практиці з утилізації пестицидів поширені є методи іммобілізації, термічного та реагентного знешкодження. При цьому, з нашої точки зору, метод іммобілізації та захоронення не вирішує проблему пестицидів, а лише відстрочує її на певний час, на який розраховано використання полігону та контейнерів для зберігання отрутохімікатів, а також суперечить стратегії сталого розвитку. Тому для утилізації фосфорвмісних пестицидів цей метод не є доцільним. Метод термічного знешкодження більш універсальний і відносно простий. Його доцільно використовувати при утилізації хлорвмісних пестицидних препаратів. При використанні термічних методів для утилізації фосфорвмісних пестицидів утворюються сполуки, які на порядок токсичніші за вихідні пестициди. Окрім цього, спалювати пестицидні препарати, що на 50–70 % складаються з органічних розчинників, не доцільно, тому цей метод не є ефективним для

утилізації фосфорвмісних пестицидів. Реагентний метод, на відміну від перерахованих вище, має незначну собівартість, але високу екологічну чистоту кінцевих продуктів. Цей метод може використовуватись в тих випадках, коли кінцеві продукти переробки пестицидів можуть бути використані в певних галузях промисловості країни.

Отже, з точки зору екологічної чистоти і безпеки фосфорвмісні пестицидні препарати необхідно утилізувати реагентними методами. При цьому, процес утилізації необхідно проводити з дотриманням таких вимог:

- кінцеві продукти переробки повинні бути нетоксичні для довілля та живих організмів;
- продукти переробки повинні бути потрібні для ринку хімічних речовин України;
- процес утилізації повинен бути оптимізований щодо параметрів мінімального часу утилізації, мінімальне використання реагентів для утилізації, мінімальна витрата електричної чи іншої енергії, мінімальна шкідливість для персоналу, що виконує утилізацію, при максимальному виході кінцевих продуктів.

У випадку дотримання всіх перерахованих вимог до процесу утилізації фосфорвмісних пестицидних препаратів реагентний метод, безумовно, є пріоритетним серед інших методів.

Висновки до розділу 1

Отже, клас фосфорвмісних пестицидних препаратів характеризується досить високим рівнем токсичності в порівнянні класом хлорвмісних та сірковмісних. Більшість таких пестицидів мають значення LD_{50} від 200 до 1000 мг/кг, що відповідає 2 класу небезпеки. Вони можуть бути досить легко гідролізовані. При перегріві можуть перетворюватися в більш токсичні сполуки. Випускаються переважно у вигляді рідких розчинів з органічними розчинниками, які забезпечують більший термін зберігання препаратів.

Серед багатьох методів переробки та утилізації пестицидів, які розроблені та реально використовуються, найбільш перспективними є реагентні методи утилізації фосфорвмісних пестицидних препаратів. Вони забезпечують максимально ефективну переробку пестицидів з отриманням вторинних продуктів.

Фосфорвмісні пестицидні препарати при використанні та зберіганні можуть інфільтруватись в ґрунт та ґрунтові води або ж вивітрюватись і таким чином переноситись на значні відстані від місць їх використання.

При потраплянні в організм людини по харчовому ланцюгу фосфорвмісні пестициди можуть викликати і викликають безліч різнома-

нітних захворювань, основні з яких є хвороба Ходжкіна, меланома, множинна мієлома, лейкози, рак губи, шлунку та передміхурової залози.

При використанні реагентного методу утилізації пестицидів утворюються вторинні продукти, які можуть бути використані в сільському господарстві та в деяких галузях промисловості.

Аналіз наведених методів контролю залишкових кількостей ПП в ґрунтах, воді, продуктах харчування рослинного та тваринного походження, різних тканинах людини показав переважаюче використання хроматографічного методу контролю, як експресного, найбільш точного і надійного. При цьому, як сучасні методи контролю ПП найбільш широко використовуються тандемні (комбіновані) методи: ГХ-МС, РХ-МС, ВЕРХ-МС, РХ-МС-МС та інші комбінації мас-спектрального і хроматографічного методів контролю.

При аналітичному контролі ПП важливе питання займає пробопідготовка технічного об'єкта перед проведенням його кількісного визначення. При цьому найбільш поширеними методами є твердофазна екстракція і твердофазна мікро екстракція з використанням комбінованих сумісних органічних екстрагентів.

Детальний аналіз патентної та спеціальної екологічної та хімічної літератури засвідчив необхідність нагального знешкодження непридатних до використання ПП із класу ФП, а також високу їх вибірккову біологічну активність до людей, тварин та комах.

Досліджений раніше метаболізм ПП Диметоат в живих організмах підтвердив перспективність розробки реагентної переробки ФП лужним гідролізом.

Проаналізовано та запропоновано найбільш перспективні схеми реагентної переробки ФП з урахуванням розглянутих їх фізико-хімічних характеристик. Крім того, розглянуто можливість ремедіації ґрунтів та рекультивації забруднених земель навколо складів і сховищ отрутохімікатів та мінеральних добрив.

Таким чином, на основі ретельного аналізу літературних джерел та патентів сучасного стану проблеми констатується гостра необхідність розроблення саме комплексного методу переробки фосфорвмісних пестицидів до екологічно безпечних продуктів та рекультивації забруднених ґрунтів і розв'язання нижчезазначених відповідних завдань:

1. Здійснити ретельний аналіз методів, засобів та технологічних схем переробки ПП, рекультивації та ремедіації земель навколо складів та сховищ, а також впливу ПП на живі системи.
2. Дослідити процес реагентної переробки фосфорвмісних пестицидних препаратів на прикладі Диметоат та Фозолон, як типових представників ПП класу ФОС.

3. Здійснити дослідження вмісту пестицидів у пробах ґрунту та води на території поблизу сховищ пестицидів у Вінницькій області (на прикладі окремих хімскладів) та визначити, на яку глибину, відстань і в яких концентраціях відбулося просочування та поширення токсичних отрутохімікатів в ґрунти та підземні води, а також небезпеку їх впливу на навколишнє природне середовище та, зокрема, на життя і здоров'я людей.

4. Проаналізувати шляхи реабілітації і рекультивації спеціальних місць зберігання та іммобілізації непридатних пестицидів, що знаходяться на складах, а також дослідити існуючі способи рекультивації та ремедіації територій для усунення екологічного ризику і відновлення функціонування екосистем.

5. Дослідити можливість та практичну цінність вторинного використання продуктів переробки фосфорвмісних пестицидів з урахуванням безпечності для довкілля та людей.

6. Оцінити техногенний ризик та еколого-економічні показники переробки фосфорвмісних препаратів на прикладі Диметоат та Фозолон.

7. Розробити практичні рекомендації щодо усунення ризиків від зберігання ПП та підвищення рівня екологічної безпеки регіону.

РОЗДІЛ 2 ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДІВ ТА ОБ'ЄКТІВ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ФОСФОРВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ З ОТРИМАННЯМ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ВТОРИННИХ ПРОДУКТІВ

Об'єктами дослідження нашої роботи були непридатні до використання фосфорвмісні пестицидні препарати, а також нові сполуки, отримані на їх основі, як перспективні матеріали для використання в різних галузях промисловості та сільському господарстві.

2.1 Фізико-хімічні характеристики складових фосфорвмісних пестицидних препаратів

2.1.1 Фізико-хімічні характеристики пестицидного препарату Диметоат

Пестицидний препарат Диметоат (Бі-58) було придбано на агропромислового підприємстві «Габен» у 2010 році в кількості 1 л та на фірмі «Ерідон» у 2012 році в кількості 1 л. Термін зберігання препарату закінчився у 2008 році. Виробник – фірма BASF «ТОВ БАСФ Україна». Бі-58 широко використовується у сільському господарстві як інсекто-акарицид і має такий склад (відповідно до паспорта безпеки виробника BASF 91/155/CEE):

- диметоат – 40 % мас,
- циклогексанол (ГОСТ 24615-81) – 48,4 % мас,
- ксилол (ГОСТ 9410-78) – 4,7 % мас,
- емульгатор ОП-7/ОП-10 (ГОСТ 8433-81) – 0,5 % мас,
- інші речовини 6,4 % мас.

Діюча речовина пестициду Диметоат при доступі кисню швидко окислюється. Тому вона продається у вигляді емульсії, що містить 2 розчинники та емульгатори. Хімічні властивості цього пестициду наведено в табл. 2.1.

Диметоат – біла кристалічна речовина, має запах меркаптану. Густина 1,304 г/см³. Розчинність 2,5 г/100 мл води. Температура плавлення 52–52,5 °С, температура кипіння 107 °С.

Диметоат є діючою речовиною пестицидних препаратів: Бі-58, рогор, данадим, фосфамід, фостіон-ММ, диметоат, дитрол.

Циклогексанол – легкогорюча масляниста рідина з характерним запахом. Густина 0,948 г/см³. Температура плавлення – мінус 40,2 °С. Згідно ГОСТ 24615-81 ГДКрз = 10 мг/м³.

Використовується циклогексанол як органічний розчинник.

Ксилол – суміш ізомерів ксилолу та етилбензолу. Густина при 20 °С – 0,862–0,868 г/см³.

Використовується ксилол як розчинник для лаків та фарб.

Таблиця 2.1 – Хімічні та фізичні властивості ПП Диметоат

Форма	рідина
Колір	синій
Запах	неприсмний, подібний до меркаптану
Показник pH	5,5–7,5 при 1 г/л, 25 °С
Температура кристалізації:	< –10 °С
Температура запалення	290 °С
Густина	1,04–1,10 г/см ³ (20 °С)
Розчинність у воді	емульсія
Коефіцієнт розподілу n-октанол/вода	< 3
Стабільність і реактивність	несумісність із основами

Емульгатор ОП-7/ОП-10(ГОСТ 8433-81) – маслоподібна речовина світлого кольору. Використовують в якості змочуючої та емульгуючої поверхнево-активної речовини.

Згідно з ГОСТ 8433-81 ОП-7/ОП-10 – помірно небезпечна речовина 3-го класу небезпеки. ГДК у повітрі робочої зони 1,5 мг/м³.

2.1.2 Фізико-хімічні характеристики пестицидного препарату Золон

Пестицидний препарат Золон було придбано на агропромислового підприємстві «Габен» у 2010 році в кількості 1 л. Термін зберігання препаратів закінчився у 2008 році. Виробник – фірма Cheminova (Кемінова А/С). Золон широко використовується у сільському господарстві як інсекто-акарицид і має такий склад (посвідчення про державну реєстрацію, Серія: А, №0080):

- фозолон – 35 % мас.

- ацетон (ГОСТ 24615-81) – 48,4 % мас,

Хімічні властивості пестициду Золон наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Хімічні властивості пестициду Золон

Форма	рідина
Колір	світло-помаранчевий
Запах	різкий, неприсмний, подібний до часнику
Температура кристалізації:	45–47 °С
Густина	1,391 г/мл
Розчинність у воді	10 мг/л
Розчинність в органічних розчинниках	метанол, етанол, ацетон, бензен, циклогексанол, ацетонітрил, ксилен, толуен, хлороформ
Стабільність і реактивність	несумісність із основами.

Фозолон – біла кристалічна речовина, має запах часнику. Густина 1,391 г/см³. Розчинність 10 мг/л води. Температура плавлення

45–47 °С. Він є діючою речовиною пестицидних препаратів: золон, рубітокс, бензофосфат та ін.

2.1.3 Фізико-хімічні характеристики реагентів – органічних розчинників та неорганічних сполук

В роботі використовувались неорганічні сполуки, наведені в табл. 2.3 та органічні речовини і розчинники, наведені в табл. 2.4.

Таблиця 2.3 – Фізико-хімічні характеристики неорганічних сполук, що використовувались під час досліджень

Назва	Брутто-формула	% основної речовини	ГОСТ, ТУ, ОСТ
Хлорид барію	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		ГОСТ 742-78
Хлорид алюмінію	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		ГОСТ 3759-75
Хлорид цинку	ZnCl_2		ГОСТ 4529-78
Цинк оксид	ZnO	99,9	ГОСТ 10262-73
Гідроксид натрію (тв.)	NaOH	$\geq 97,0$	ГОСТ 4328-77
Розчин NaOH (20 %)	NaOH		
Розчин NaOH (10 %)	NaOH		
Розчин NaOH (40 %)	NaOH		
Розчин NaOH (5 %)	NaOH		ТУ 6-09-2358-74
Розчин HCl (30 %)	HCl		ГОСТ 3118-77
Сульфат міді	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		ГОСТ 19347-99
Йод	I_2	99,9	ГОСТ 4159-79
Амоній гідроксид	NH_4OH		ГОСТ 3760-79

Таблиця 2.4 – Фізико-хімічні характеристики органічних речовин та розчинників

Назва	Брутто-формула	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	ГОСТ, ТУ, ОСТ
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	110,6	ГОСТ 5789-78
Етанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78,4	ГОСТ 18300-72
Оцтова кислота	CH_3COOH	118,1	ГОСТ 19814-74
Ксилол	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	139,1	ГОСТ 9410-78
Циклогенсанол	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	155,7	ГОСТ 24615-81

2.2 Методики відбору проб ґрунту та визначення концентрації пестицидів

Відбір проб проводять [70] за ГОСТ 17.04.4.02.–84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа». Суть методу полягає у відборі проб ґрунту на різних глибинах (рис.2.1) з наступним їх аналізом. Для цього використовується бур, пластикове відро, коробка для проб.

Відбирання зразків проводять при хорошій погоді, вранці до настання спеки, або в кінці дня (приблизно в один і той же час). Умови відбору зразків з однієї ділянки повинні бути однаковими. Проба повинна бути максимально сухою.

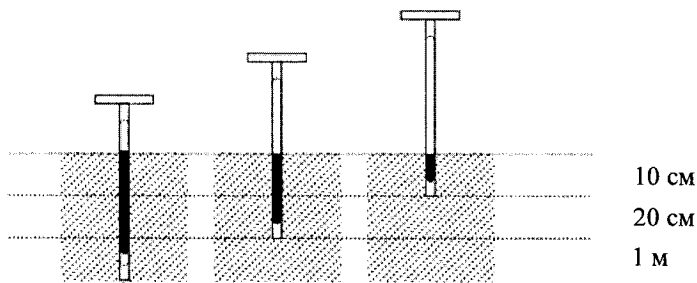


Рисунок 2.1 – Зображення буріння біля відбору проб ґрунту

Вздовж діагоналі ділянки (метод конверта) відбирається буром проби кожні 100–150 м. Кожну пробу потрібно розім'яти руками, видалити корені та інші чужорідні тіла та кинути у відро. Необхідно записати номери проб та позначити на карті місця відбору проб.

Визначення концентрацій пестицидів проводять згідно з державним стандартом СОУ 74.3-37-354:2005 «Визначення фосфорорганічних пестицидів у воді, ґрунті, рослинах методом кількісної тонкошарової хроматографії». Висушування проб не проводять, оскільки це може вплинути на кількісне визначення летких органічних пестицидів. Суть методів полягає в розчиненні проб в розчині (гексан:ацетон = 9:1) та екстрагуванні пестицидів. Далі за допомогою хроматографічних методів розділяють пестициди та за величиною і площею піку на хроматограмі визначають концентрацію пестициду [71, 72].

Іншим методом визначення є метод що базується на ДСТУ ISO 10382:2004 «Якість ґрунту. Визначення хлорорганічних пестицидів та поліхлорбіфенілів. Газовохроматографічний метод з детектуванням захопленням електронів». На відміну від методу тонкошарової хроматографії використовують газову хроматографію. Точність цього методу вища, але й вартість досліджень вища.

2.3 Методики переробки фосфорвмісних пестицидних препаратів

Оскільки не існує спеціалізованих реагентних методів переробки фосфорвмісних пестицидних препаратів [73], то утилізацію кожного представника групи ФОС необхідно розглядати як окремий процес, який вимагає детального дослідження властивостей та можливих хімічних перетворень діючої речовини і шляхів використання наповнюва-

чів та розчинників. Отримані роздрібнені дані переробки по кожному з пестицидів класу ФОС надалі можна аналізувати та систематизувати для узагальнення методики утилізації фосфорвмісних пестицидів.

Проаналізувавши властивості пестицидних препаратів на прикладі ПП Диметоат та можливі шляхи його перетворення, нами запропоновано такий механізм переробки діючої речовини пестициду з отриманням кінцевих сполук необхідних для подальшого використання.

2.3.1 Лужний гідроліз при співвідношенні Диметоат: NaOH = 1:7

Хід реакції контролювався за допомогою ТШХ (silufiol UV-254, елюент толуол+ етанол + оцтова кислота = 7:1:0,1, проявляли в парах I_2), та за допомогою якісних реакцій на іони S^{2-} (розчин $Pb(NO_3)_2$ на фільтрувальному папері) та PO_4^{3-} (утворення подвійної солі $NH_4PO_4MoO_3$), відбираючи проби кожні 30 хвилин [74].

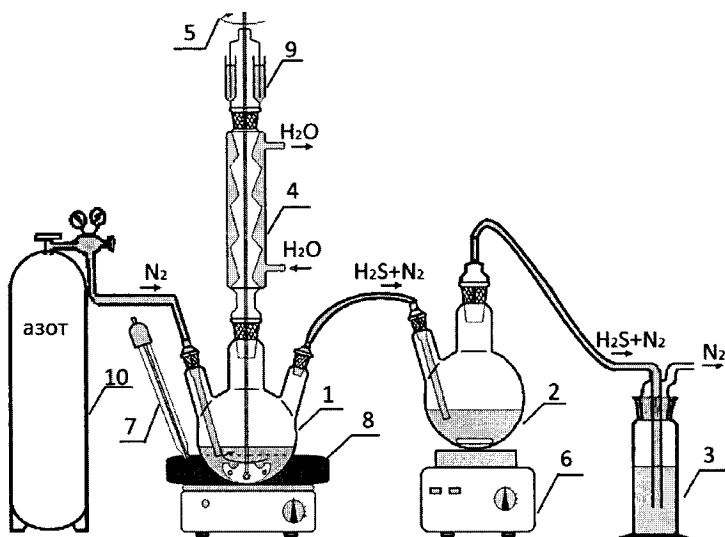


Рисунок 2.2 – Лабораторна установка для дослідження лужного гідролізу пестицидного препарату Диметоат

Умовні позначення: 1 – реактор лужного гідролізу; 2 – реактор утворення сульфиду міді CuS ; 3 – поглинальна склянка для уловлювання залишкових кількостей («хвостів») H_2S (колба Дрекселя); 4 – зворотний холодильник Лібіха; 5 – перемішуючий пристрій; 6 – магнітна мішалка; 7 – контактний термометр; 8 – нагрівальна баня; 9 – гідрозатор; 10 – балон з азотом.

Карбон у складі синтезованих сполук визначали на аналізаторі Carbo Erba, а на метали – на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115 ПКРС та С-115 М1 з приставкою КАС 120.1.

Гідроліз ПП Диметоат проводили в тригорлому реакторі обладнаному механічною мішалкою, зворотним холодильником Лібіха та крапельною воронкою або лінією подачі інертного газу (N_2) на стадії перетворення $Na_2S \rightarrow H_2S$ для примусового вилучення останнього з реактора утворенням натрій ортофосфату (рисунок 2.2). При цьому реактор 1 мав зовнішній обігрів за допомогою бані з теплоносієм та контактним термометром для автоматичного регулювання температури.

Отримання натрій ортофосфату. В тригорлий реактор завантажувалося 52,5 мл (0,1 моль) 40 %-го розчину пестицидного препарату Диметоат. Далі поступово при перемішуванні добавляли 180 мл водного 20 %-го розчину NaOH (0,9 моль) та витримували реакційну масу протягом 3,0–3,5 годин при температурі 95–98 °С. Далі реакційну масу розділяли на ділильній воронці на 2 прошарки: а) органічний (верхній), що має яскраво-синій колір, густіший; б) водний (нижній), що має світло-блакитний колір. Водну фазу охолоджували та отримували сіро-білий осад натрій ортофосфату. Осад виділяли фільтруванням на фільтрі Шота та промивали холодною (5 °С) водою. Вихід склав 14,92 г (91,06 %) мас. В залежності від умов проведення лужного гідролізу ФП Диметоат вихід натрій ортофосфату коливався в межах 36,24–91,06 % мас (табл. 2.5).

Отримання купрум (II) сульфід. Після стадії синтезу натрій ортофосфату реакційну масу підкисляли хлороводневою кислотою до $pH = 1-2$, подавали інертний газ (N_2), інтенсивно перемішуючи її якірною мішалкою та примусово відділяли сірководень. Останній барботували в 160 мл 20 % розчину $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, який попередньо був завантажений у реактор 2 (див. рис. 2.2) Реакцію утворення сульфід міді (II) проводили при інтенсивному перемішуванні реакційної маси магнітною мішалкою. Для більш повного вилучення сірководню після реактора 2 в загальній схемі використовували колбу Дрекселя 3. Реакцію утворення сульфід міді (II) вважали закінченою при відсутності якісної реакції на сірководень нітрату свинцю (II) в газовому потоці N_2 після реактора 3. Утворений чорний осад в реакторах 2 і 3 об'єднували, фільтрували, промивали водою та висушували на повітрі. Вихід склав 18,33 г (95,86 % мас). Вихід та фізико-хімічні властивості інших сульфідів металів наведено в табл. 2.10.

Таблиця 2.5 – Вихід натрій ортофосфату в залежності від умов проведення лужного гідролізу пестициду Диметоат

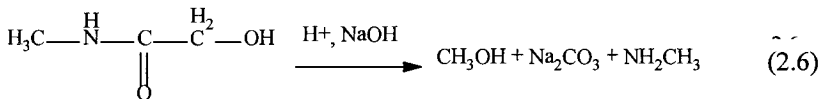
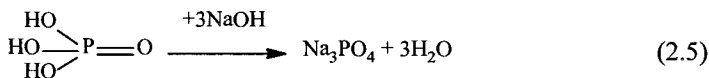
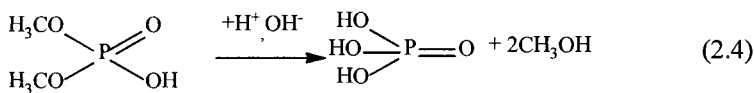
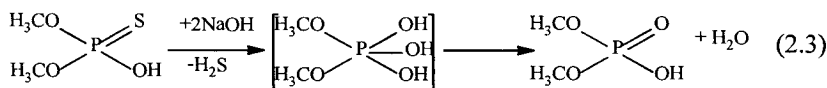
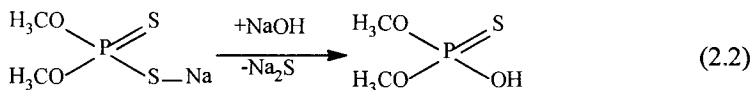
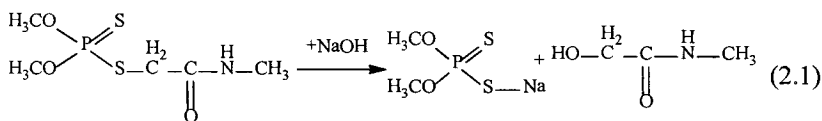
№ п/п	Масова концентрація, %мас		Умови проведення реакції			Вихід Na ₃ PO ₄ , % мас
	Диметоат	NaOH	Співвідношення Диметоат:NaOH	τ, хв	t, °C	
	1	2	3	4	5	6
1.	40	15	1:7	120	85	36,24
2.	40	15	1:7	150	85	37,02
3.	40	15	1:7	180	85	37,34
4.	40	15	1:7	210	85	37,40
5.	40	15	1:7	120	105	87,15
6.	40	15	1:7	150	105	87,56
7.	40	15	1:7	180	105	87,74
8.	40	15	1:7	210	105	87,78
9.	40	20	1:7	120	85	44,35
10.	40	20	1:7	150	85	44,53
11.	40	20	1:7	180	85	45,12
12.	40	20	1:7	210	85	45,16
13.	40	20	1:7	120	105	85,14
14.	40	20	1:7	150	105	90,42
15.	40	20	1:7	180	105	91,06
16.	40	20	1:7	210	105	91,08
17.	40	30	1:7	120	85	39,40
18.	40	30	1:7	150	85	40,12
19.	40	30	1:7	180	85	40,36
20.	40	30	1:7	210	85	40,48
21.	40	30	1:7	120	105	86,96
22.	40	30	1:7	150	105	87,56
23.	40	30	1:7	180	105	87,88
24.	40	30	1:7	210	105	88,01

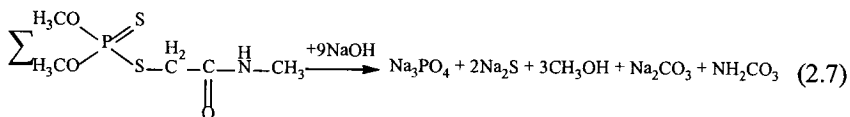
Отримання купрум (II) амоній ортофосфату. В тригорлий реактор завантажували 52,5 мл (0,1 моль) 40 %-го розчину пестицидного препарату Бі-58. Далі поступово при перемішуванні добавляли 180 мл водного 20 %-го розчину NaOH (0,9 моль) та витримували реакційну масу протягом 3,0–3,5 годин при температурі 95–98°C. Після цього реакційну масу підкисляли хлороводневою кислотою до pH = 1–2 та примусово віддаляли сірководень, подаючи інертний газ N₂, як це було викладено в попередньому синтезі. Після повного вилучення сірководню реакційну масу розділяли на ділительній воронці і до нижнього (водного) прошарку без охолодження при перемішуванні послідовно добавляли 35 мл (0,1 моль) 10 %-го водного розчину амоніаку та 40 мл (0,1 моль) 40 % розчину CuSO₄. Реакційну суміш перемішували протягом 5 хвилин та відстоювали при кімнатній температурі 4,0 години, відділяли осад декантацією, фільтрували та висушували на повітрі.

Вихід склав 17,4 г (98,2 % мас). Вихід та фізико-хімічні характеристики інших подвійних солей ортофосфорної кислоти наведено в табл. 2.7.

Отримання суміші купрум (II) сульфіді та купрум (II) амоній ортофосфату. В тригорлий реактор завантажували 52,5 мл (0,1 моль) 40 % розчину пестицидного препарату Бі-58. Далі поступово при перемішуванні добавляли 180 мл водного 20 % розчину NaOH (0,9 моль) та витримували реакційну масу протягом 3,0–3,5 годин при температурі 95–98 °С. Після цього в реакційну масу без охолодження при перемішуванні послідовно добавляли 120 мл (0,3 моль) 40 % водного розчину CuSO₄ та 35 мл (0,1 моль) 10 % водного розчину амоніаку. Реакційну масу перемішували протягом 5 хв, охолоджували, фільтрували та виділяли суміш солей CuS+CuNH₄PO₄. Вихід склав 35,67 г (96,98 % мас.).

На підставі загальних теоретичних передбачень про реакційну спроможність органічних сполук [75, 76] та фундаментальні адитивні властивості хімічних зв'язків в органічних молекулах [14] нами було досліджено повний лужний гідроліз ПП Диметоат згідно зі схемою:





Також було досліджено вихід натрій ортофосфату від умов проведення реакції (див. табл. 2.5), що свідчить про ефективність проведення гідролізу ПП Диметоат. Було встановлено, що Na_3PO_4 утворюється з максимальним виходом при співвідношенні ПП Бі-58: NaOH = 1:7, при концентрації 0,0-диметил-S-(N-метилкарбомойлметил) дитіофосфату 40 % в препаративній формі, концентрації NaOH 20 % мас., часу реакції 3,0–3,5 години та температурі реакції 100–105 °С.

2.3.2 Лужний гідроліз при співвідношенні Диметоат: NaOH = 1:1

Отримання дитіофосфорної солі цинку. В тригорлий реактор завантажували 52,5 мл (0,1 моль) 40 % розчину пестицидного препарату Бі-58. Далі поступово при перемішуванні добавляли 20 мл водного 20 % розчину NaOH (0,1 моль) та витримували реакційну масу протягом 0,5 годин при температурі 98–102 °С. Після цього реакційну масу нейтралізовували і підкислювали до значення рН-5-6, потім без охолодження при перемішуванні послідовно добавляли сухий ZnO . Реакційну масу перемішували протягом 90 хв. Після ректифікації органічних розчинників, охолоджували, фільтрували та виділяли сіль $((\text{CH}_3\text{O})_2\text{PS}_2)_2\text{Zn}$. Вихід склав 17,28 г (91,87 % мас). Для збільшення виходу дитіофосфату цинку та його очищення від органічних залишків використовували хлороформ.

Оскільки процес перетворення пестицидного препарату проходить не послідовно, а паралельно, то синтез і виділення бажаної проміжної речовини є досить складною задачею. При проведенні гідролізу ПП Диметоат у співвідношенні ПП: NaOH = 1:1, основною задачею є відпрацювання оптимальних умов, при яких можна виділити максимальну кількість продуктів першої стадії. Якщо проводити реакцію більше чи менше часу, то продукту може не бути зовсім, або його вихід буде мінімальним.

Нами проводились експерименти при різних співвідношеннях NaOH , різному часі проведення реакції. Оптимальну температуру реакції було отримано раніше (t_{opt} = 98–105 °С).

Були відпрацьовані схеми з одночасним додаванням лугу і оксиду цинку, з надлишком лугу, заміні оксиду цинку хлоридом, але вони не дали виходу кінцевої сполуки дитіофосфату цинку. Результат дали наступні досліді, занесені у табл. 2.6.

Таблиця 2.6 – Оптимізація часу реакції, для ПП Бі-58 1:1

Дослід	Умови	Результат
1	$t_{\text{гідр}} = 30 \text{ хв}$	ZnO залишився нерозчинений $m_{\text{осаду}} = 2,04 \text{ г}$
	$t_{\text{реак з ZnO}} = 30 \text{ хв}$	
	$V_{\text{води}} = 30 \text{ мл}$	
	$\sum \text{час реакц}} = 60 \text{ хв}$	
2	$t_{\text{гідр, реак з ZnO}} = 60 \text{ хв}$	Змішувались одночасно $m_{\text{осаду}} = 2,30 \text{ г}$ Вихід = 24,33 %
	$V_{\text{води}} = 35 \text{ мл}$	
	$\sum \text{час реакц}} = 60 \text{ хв}$	
3	$t_{\text{гідр, реак з ZnO}} = 60 \text{ хв}$	Змішувались одночасно попередньо $m_{\text{осаду}} = 2,04 \text{ г}$
	$V_{\text{води}} = 25 \text{ мл}$	
	$\sum \text{час реакц}} = 60 \text{ хв}$	
4	$t_{\text{гідр}} = 30 \text{ хв}$	Замість ZnO – еквівалентна кіль- кість ZnCl_2 $m_{\text{осаду}} = 3,10 \text{ г}$ Вихід = 32,71 %
	$t_{\text{реак з ZnO}} = 30 \text{ хв}$	
	$V_{\text{води}} = 30 \text{ мл}$	
	$\sum \text{час реакц}} = 60 \text{ хв}$	
5	$t_{\text{гідр}} = 30 \text{ хв}$	Замість NaOH – еквівалентна к-сть КОН $m_{\text{осаду}} = 3,50 \text{ г}$ Вихід = 36,93 %
	$t_{\text{реак з ZnO}} = 30 \text{ хв}$	
	$V_{\text{води}} = 30 \text{ мл}$	
	$\sum \text{час реакц}} = 60 \text{ хв}$	
6	$t_{\text{гідр}} = 30 \text{ хв}$	Після 1-ї стадії підкислили до pH = 5, Р.М. ректифікували $m_{\text{осаду}} = 8,64 \text{ г}$ Вихід = 91,97 %
	$t_{\text{реак з ZnO}} = 30 \text{ хв}$	
	$V_{\text{води}} = 30 \text{ мл}$	
	$\sum \text{час реакц}} = 60 \text{ хв}$	

Параметри оптимізації: час гідролізу; час взаємодії з ZnO; кількість води у реакційній масі.

У всіх наступних дослідах, що занесені до таблиці було взято 0,05 моля ПП Диметоат (26, 25 мл), 0,05 моля.

2.3.3 Кислотний гідроліз при співвідношенні Диметоат: HCl = 1:4

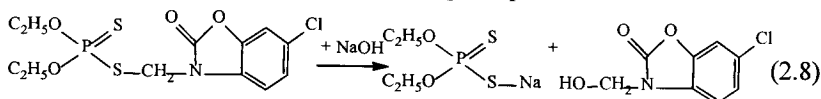
Отримання ортофосфату. В тригорлий реактор завантажували 52,5 мл (0,1 моль) 40 %-го розчину пестицидного препарату Диметоат. Далі поступово при перемішуванні добавляли 34,8 мл водного 10 % розчину HCl (0, 1 моль) та витримували реакційну масу протягом 3,0–3,5 годин при температурі 98–102 °С. В реакційній масі якісно визначали вміст PO_4^- іонів. Вихід в перерахунку на ортофосфорну кислоту склав (5 %) мас. В залежності від умов проведення лужного гідролізу ФП Диметоат вихід ортофосфорної кислоти коливався в межах 1–5 % мас.

Експериментальним шляхом встановлено відносну стійкість фосформісних пестицидів до дії кислот. Літературні дані також підтверджують це [77]. Період напіврозпаду молекули Диметоату при pH = 5 складає 156 днів, та 4,4 дні при pH = 9.

2.3.4 Лужний гідроліз при співвідношенні Золон: NaOH = 1:1

Пестицидний препарат Золон має структуру, дуже схожу на структуру ПП Диметоат. Відповідно запропоновано твердження про те, що гідроліз буде проходити аналогічно.

Запропоновано наступну схему перетворення:



Такий механізм перетворення був підтверджений при синтезі дітіофосфатів металів, які застосовуються в якості присадок. Дані по кількісному складу наведено в табл. 2.7.

Аналогічно до Диметоату проводились експерименти і з ПП Золон.

На відміну від ПП Диметоат реакція гідролізу 1:1 проходить швидше.

У всіх наступних дослідах, що занесені до таблиці, було взято 0,025 моля ПП Золон (25,4 мл), 0,025 моля NaOH (1 г розчинений у 20 мл води) та 0,0125 моля ZnO (1,02 г порошку).

Після першої стадії реакційну масу нейтралізовували і підкислювали до значення pH = 5–6, потім, без охолодження при перемішуванні послідовно добавляли сухий ZnO.

Таблиця 2.7 – Оптимізація часу реакції, для ПП Золон при співвідношенні 1:1

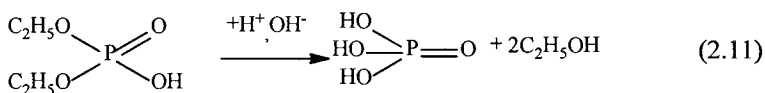
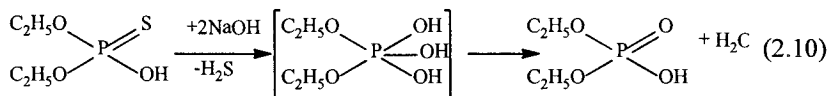
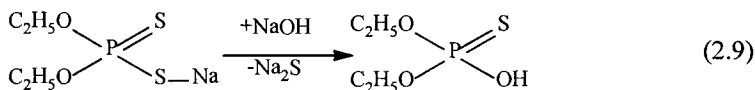
Дослід	Умови	Результат
1	$t_{\text{гідр}} = 60 \text{ хв}$	Осад не утворився
	$t_{\text{реак з ZnO}} = 40 \text{ хв}$	
	$\sum \text{час реакц}} = 100 \text{ хв}$	
2	$t_{\text{гідр}} = 30 \text{ хв}$	$m_{\text{осаду}} = 2,52 \text{ г}$ Вихід = 48 %
	$t_{\text{реак з ZnO}} = 60 \text{ хв}$	
	$\sum \text{час реакц}} = 90 \text{ хв}$	
3	$t_{\text{гідр}} = 15 \text{ хв}$	$m_{\text{осаду}} = 2,01 \text{ г}$ Вихід = 36 %
	$t_{\text{реак з ZnO}} = 30 \text{ хв}$	
	$\sum \text{час реакц}} = 45 \text{ хв}$	

З серії дослідів по оптимізації гідролізу 1:1 ПП Золон максимальним виходом по масі було значення 48 %.

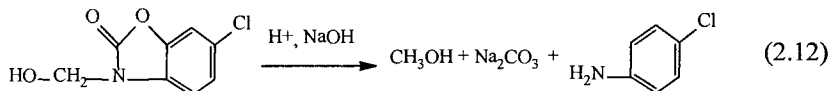
2.3.5 Лужний гідроліз при співвідношенні Золон: NaOH = 1:10

Оптимізація по параметру температури не проводилась, оскільки нами раніше було доведено, що зі збільшенням температури зростає реакційна здатність. Оптимальна температура складає 98–105 °С. Це температура кипіння реакційної маси, що містить воду.

Перша стадія перетворення 1:10 представлена рівнянням (2.8). Продукти рівняння (2.8) піддаються дії NaOH:



Далі перетворення відбувається за рівнянням (2.5).



Як видно з хімічних рівнянь (2.8)–(2.12), вони повністю збігаються з рівняннями (2.1)–(2.6). Таким чином, можна зробити висновок, що механізм перебігу для схожих структур буде однаковим.

Отримання ортофосфату. В тригорлий реактор завантажили 101,48 мл (0,1 моль) 35 % розчину ПП Золон. Далі поступово при перемішуванні добавляли 200 мл водного 20 %-го розчину NaOH (1 моль) та витримували реакційну масу протягом 3,0–3,5 годин при температурі 95–98°C. Реакційну масу розділяли на ділительній воронці на 2 прошарки: а) органічний (верхній), що має яскраво-помаранчевий колір, густіший; б) водний (нижній), що має світло-жовтий прозорий колір. Водну фазу охолоджували та отримували сіро-білий осад натрій ортофосфату. Осад виділяли фільтруванням на фільтрі Шота та промивали холодною (5 °C) водою. Вихід склав 14,71 г (90,21 % мас). В залежності від умов проведення лужного гідролізу ФП Золон вихід натрій ортофосфату коливався в межах 75,00–90,21 % мас (табл. 2.8).

2.3.6 Комплексний повний гідроліз Диметоату та Золону

Метою комплексного гідролізу є переробка суміші декількох ФП з отриманням кінцевих фосфатів, які можна використати в сільському господарстві.

Оскільки в сумішах пестицидів невідома точна кількість діючої речовини, то кількість луку необхідно брати в надлишку.

Отримання ортофосфату. В тригорлий реактор завантажили 26,3 мл (0,05 моль) 40 % розчину пестицидного препарату Диметоат та 50,74 мл (0,05 моль) 35 % розчину ПП Золон. Далі поступово при перемішуванні добавляли 200 мл водного 20 % розчину NaOH (1 моль) та витримували реакційну масу протягом 3,0–3,5 годин при температурі 95–98 °С. Реакційну масу розділяли на ділильній воронці на 2 прошарки: а.) органічний (верхній), що має яскраво-помаранчевий колір, густіший; б.) водний (нижній), що має світло-жовтий прозорий колір. Водну фазу охолоджували та отримували сіро-білий осад натрій ортофосфату. Осад виділяли фільтруванням на фільтрі Шота та промивали холодною (5°С) водою. Вихід склав 14,89 г (91, 30 % мас). В залежності від умов проведення лужного гідролізу ФП Диметоат вихід натрій ортофосфату коливався в межах 73,91–91,30 % мас. (табл. 2.9).

Таблиця 2.8 – Вихід натрій ортофосфату в залежності від умов проведення лужного гідролізу пестициду Золон

№ п/п	Масова концентрація, % мас		Умови проведення реакції			Вихід Na ₃ PO ₄ , %мас
	Золон	NaOH	Співвідношення ПП:NaOH	τ, хв	t, °С	
1.	35	20	1:10	30	105	75,00
2.	35	20	1:10	60	105	81,52
3.	35	20	1:10	90	105	85,86
4.	35	20	1:10	120	105	86,95
5.	35	20	1:10	150	105	88,04
6.	35	20	1:10	180	105	89,13
7.	35	20	1:10	210	105	90,21

Таблиця 2.9 – Вихід натрій ортофосфату в залежності від умов проведення сумісного лужного гідролізу пестициду Диметоат та Золон

№ п/п	Масова концентрація, % мас			Умови проведення реакції			Вихід Na ₃ PO ₄ , %мас
	Диметоат	Золон	NaOH	Співвідношення ПП:NaOH	τ, хв	t, °С	
1.	40	35	20	1:10	30	105	73,91
2.	40	35	20	1:10	60	105	82,60
3.	40	35	20	1:10	90	105	89,13
4.	40	35	20	1:10	120	105	91,30
5.	40	35	20	1:10	150	105	91,30
6.	40	35	20	1:10	180	105	91,30
7.	40	35	20	1:10	210	105	91,30

2.4 Фізико-хімічні характеристики виділених, модифікованих і синтезованих сполук

При проведенні гідролізу ПП Диметоат було отримано сполуки, наведені в таблиці 2.10.

Неорганічні сполуки визначались методами класичної хімії (титрування, визначення ваги, об'єму і т. д.). Органічні рідкі речовини визначались за допомогою хроматографічних методів на хроматографі Кристалюкс 4000. Органічні тверді речовини визначались за допомогою методу плазмової спектроскопії та елементного аналізу.

Таблиця 2.10 – Фізико хімічні властивості синтезованих сполук

№ п/п	Структурна формула	Темп. плавл., °С	Метод визначення	Визначено (пакт)	Знайдено (теор)	Макс. вихід, %
1.	Na_3PO_4	1340	Ваговий, г	14,92	16,38	91,06
2.	Na_2S	1168	Ваговий, г	15,32	15,61	98,1
3.	Na_2CO_3	858	Визначався лише якісно	—	—	—
4.	NH_3CH_2	газ	Визначався лише якісно	—	—	—
5.	CH_3OH (Бі-58)	—	Хроматографічний, визначення об'єму, мл	6,58	8,02	82,10
6.	CH_3OH (Золон)	—	Хроматографічний, визначення об'єму, мл	3,29	4,01	82,10
7.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Золон)	—	Хроматографічний, визначення об'єму, мл	9,84	11,68	84,32
8.	ДФ-11(Бі-58)	<300	Ваговий	29,00	31,57	91,87
9.	ДФ-11(Золон)	<300	Ваговий	17,84	37,18	48,00
10.	Парахлоранілін	-6,3	Хроматографічний, визначення об'єму, мл	12,4	12,75	97,25

2.5 Математичне моделювання перебігу реакцій

При лужному гідролізі ПП Диметоат проводили оптимізацію за різними параметрами, зокрема, концентрація лужного розчину, для мінімізації витрат води при максимальній ефективності, визначення оптимальної температури та часу реакції.

Вихід ортофосфату розраховано за ГОСТ 24024.8-81 і наведено в таблиці 2.5.

2.5.1 Моделювання перебігу лужного гідролізу в часі за змінної температури

Графічна залежність оптимізації утворення фосфат-іонів від часу проведення реакції наведена також на рисунку 2.3, а тривимірна інтерпольована та апроксимована карта поверхні утворення фосфат-іонів від температури та часу реакції гідролізу – на рисунку 2.4.

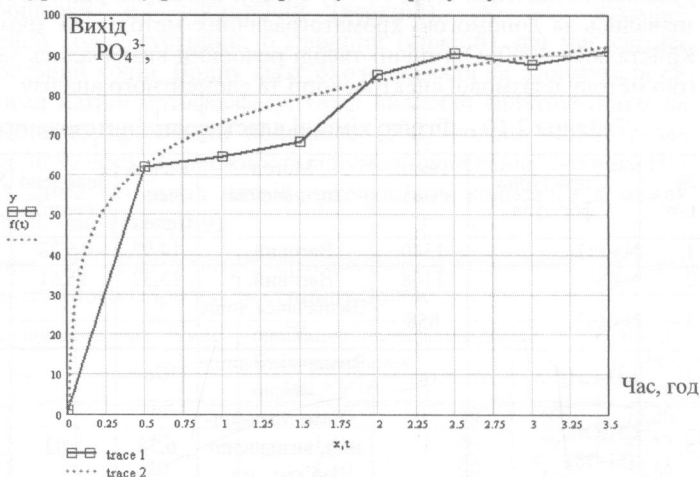


Рисунок 2.3 – Графічна залежність утворення фосфат-іонів при лужному гідролізі ПП Диметоат від часу реакції при $T = 100^\circ\text{C}$

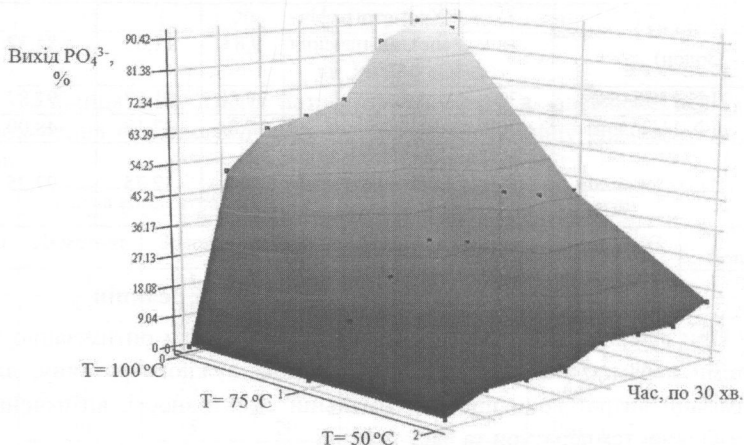


Рисунок 2.4 – Карта поверхні утворення фосфат-іонів при лужному гідролізі ПП Диметоат від температури та часу реакції

Таким чином, наведена на рисунках 2.3 та 2.4 графічна залежність свідчить про те, що у відпрацьованих умовах лужний гідроліз ПП Диметоат відбувається на 90–95 %. При цьому інтерполяцію та апроксимацію проводили за допомогою програмного пакета MathCad 2000. Математична залежність виражається функцією:

$$f(t) = 35 \log(t) + 73, \quad (2.13)$$

де t – час, хв.

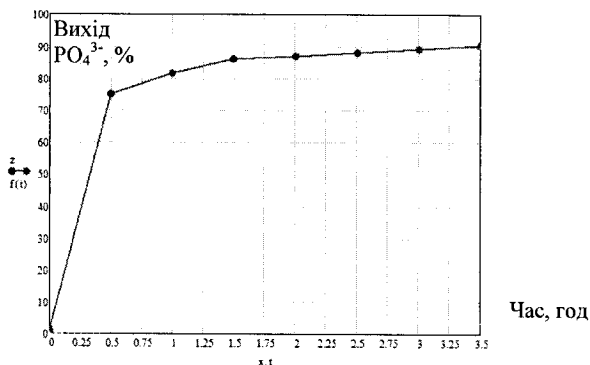


Рисунок 2.5 – Графічна залежність утворення фосфат-іонів при лужному гідролізі ПП Золон від часу реакції при $T = 100^\circ\text{C}$

Аналогічно до гідролізу ПП Диметоат наведено криву перебігу гідролізу ПП Золон (рис. 2.5, 2.6), що побудовано за даними експерименту (табл.2.8, 2.9).

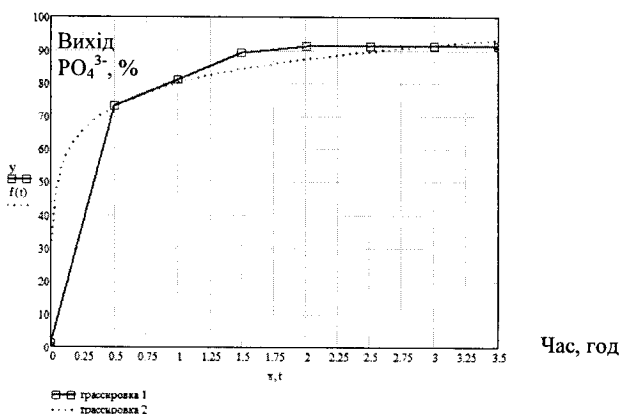


Рисунок 2.6 – Графічна залежність утворення фосфат-іонів при сумісному лужному гідролізі ПП Диметоат та ПП Золон від часу реакції при $T = 100^\circ\text{C}$

Для графічного порівняння наведені всі криві на одному графіку (рис. 2.7).

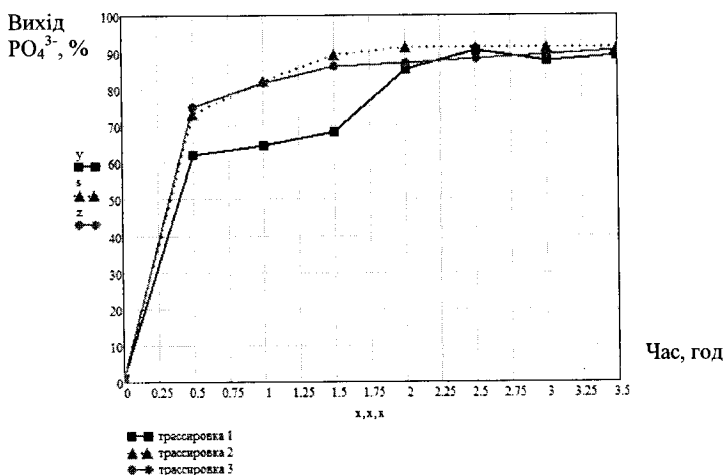


Рисунок 2.7 – Графічна залежність утворення фосфат-іонів при сумісному лужному гідролізі пестицидів від часу реакції при $T = 100^\circ\text{C}$
1 – ПП Диметоат; 2 – суміш ПП; 3 – ПП Золон

Як видно з рисунку, сумісний гідроліз здійснюється краще за гідроліз, що проходить окремо.

2.6 Квантово-хімічний розрахунок перебігу реакцій

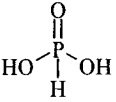
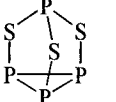
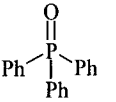
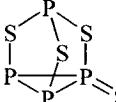
Гідроліз ПП Диметоат (реакції 2.1–2.6), очевидно, можна розглядати, виходячи із стійкості хімічних зв'язків $\text{P}=\text{S}$ ($\text{P}-\text{S}$), та $\text{P}=\text{O}$ ($\text{P}-\text{O}$), відповідно у вихідній молекулі 0,0-димеотил-S-(N-метилкарбомойл) дитіофосфату та гідролізований її формі у вигляді натрієвої солі 0,0-диметилдитіофосфатної кислоти, використовуючи при цьому значення для енергії дисоціації та довжини зв'язків цих сполук (таблиці 2.11, 2.12).

Таблиця 2.11 – Енергія дисоціації зв'язків $\text{P}=\text{O}$ та $\text{P}=\text{S}$ в деяких органічних сполуках

Сполука	$D_{\text{P}=\text{O}}$, кДж/моль	Сполука	$D_{\text{P}=\text{S}}$, кДж/моль
$\text{Cl}_3\text{P}=\text{O}$	535,55	$\text{Cl}_3\text{P}=\text{S}$	292,88
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	631,79	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{S}$	380,74
$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	610,87	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{P}=\text{S}$	384,93

Наведені в таблиці 2.11 дані енергії дисоціації зв'язків P=O та P=S свідчать про те, що останні мають набагато менші значення, тобто у випадку гідролізу із збільшенням енергії зв'язку P=O в межах 226–251 кДж/моль [78]. Таким чином, молекула стає більш стабільною. Такі ж висновки можна зробити, аналізуючи зміну довжини зв'язків P–S і P–O у випадку деяких сполук Фосфору та Сульфуру (таблиця 2.12).

Таблиця 2.12 – Довжина зв'язків P–O та P–S в деяких сполуках фосфору [78,79]

Сполука	P–O, нм	P=O, нм	Сполука	P–S, нм	P=S, нм
	0,154	0,147		0,208	–
	–	0,145		0,209	0,195

Зв'язки P=O та P–O значно коротші за зв'язки P=S та P–S. Це, в свою чергу, вказує на те, що 3d-орбіталі Фосфору більш ефективно перекриваються із p_π -орбіталіями Оксигену, ніж у випадку Сульфуру. Таким чином, можна узагальнити, що зміна величини заряду на атомі Фосфору, що викликана замісниками, суттєво впливає на властивості d-орбіталей або на p_π - d_π -спряження, наприклад, з двома p_π -орбіталіями Оксигену. Таким чином, ступінь d_π -орбітальної участі залежить від часткової віддачі електронів з p_π -орбіталі Оксигену або Сульфуру до атома Фосфору, а міцність утвореного зв'язку буде визначатись інтегралом перекривання, тобто в першому наближенні енергією дисоціації (див. табл. 2.11) або довжиною зв'язку (див. табл. 2.12).

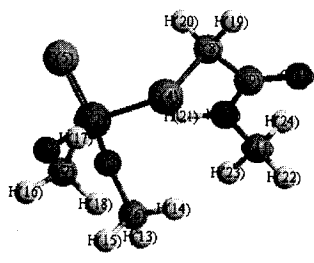
2.6.1 Квантово-хімічний розрахунок перебігу лужного гідролізу ПП Диметоат

Об'єктами квантово-хімічного дослідження є пестициди диметоат та фозолон. Їх структурні формули наведені на рис. 2.8 та 2.9. Ці пестициди відносяться до групи фосфорвмісних органічних сполук (ФОС). Всі ПП ФОС мають схожу структуру [14] і тому, напевне, мають схожий (чи однаковий) механізм гідролізу.

Для моделювання квантово-хімічних структур використовували програмний пакет ChemBioOffice Ultra 2010 v12, який містить в своєму складі розрахункові пакети Gamess, Jaguar, Морас та окремо виділені алгоритми MMFF94, MM2 і метод Хюккеля. Програмний пакет

Gamess є безкоштовним і може розраховувати квантово-хімічні властивості молекул за основними методами RHF, UHF, ROHF, AM1, PM3 та ін. Як правило, аббревіатури перерахованих методів названі ім'ям розробників методу. Найбільш розроблені та точні неемпіричні методи на сьогодні – метод Хартрі–Фока (HF), метод Харріса (програма Gaussian), метод Ловдіна–Мілікейна (LM), Міллер–Плессе (PM), метод Хюккеля (Hukkel).

Основними властивостями молекул пестицидів, які досліджувались за допомогою квантово-хімічних розрахунків, були довжини зв'язків та заряди на атомах молекули. За цими показниками можна визначати найбільш уразливі зв'язки, які при лужному гідролізі будуть розриватись в першу чергу [80, 81]. Лужний гідроліз проводять за допомогою водного розчину лугу, в якому активний гідроксильний компонент з від'ємним зарядом атакує атоми молекули, що мають позитивний заряд. Таким чином, за допомогою програм по квантово-хімічним розрахункам можна розрахувати можливі значення зарядів на атомах.



Таблиця 2.13 – Заряди на атомах у молекулі Диметоату та довжини зв'язків

Атом	Метод Лоудвіна	Метод Мілікена	Метод MMFF94	Метод Хюккеля	Зв'язок з атомом	Довжина зв'язку, Å
O(1)	-0,521	-0,817	-0,551	-0,436	C(7)	1,4753
P(2)	1,108	1,327	1,467	1,770	O(1)	1,6034
P(2)					O(3)	1,6170
P(2)					S(4)	2,3693
O(3)	-0,520	-0,808	-0,551	-0,445	C(6)	1,4864
S(4)	-0,139	-0,068	-0,478	-0,185	C(8)	1,8974
S(5)	-0,466	-0,404	-0,677	-1,008	P(2)	2,0822
C(6)	-0,031	-0,294	0,28	0,076	H(13)	1,0963
C(7)	-0,020	-0,274	0,28	0,075	H(16)	1,0924
C(8)	-0,318	-0,754	0,291	-0,133	C(9)	1,5451
C(9)	0,300	0,896	0,569	0,391	N(10)	1,3522
N(10)	-0,343	-0,917	-0,730	0,216	C(11)	1,4623
C(11)	-0,105	-0,339	0,300	-0,063	H(22)	1,0818
O(12)	-0,306	-0,605	-0,57	-0,765	C(9)	1,1816

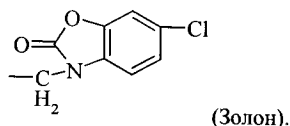
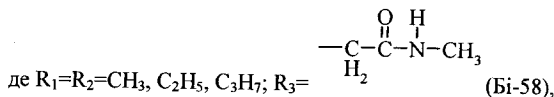
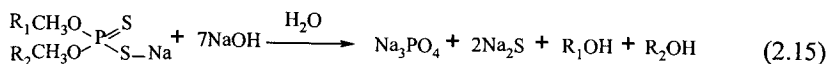
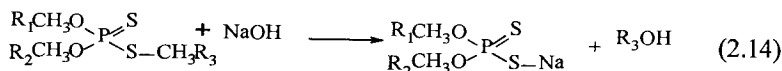
Таблиця 2.14 – Заряди на атомах у молекулі Золону та довжини зв'язків

Атом	за методом Лоудвіна	за методом Мілікена	за методом MMFF94	Заряд за ме- тодом Хюк- келя	Зв'язок з атомом	Довжина зв'язку, Å
C(1)	0,041	-0,080	0,28	0,162	O(2)	1,4052
O(2)	-0,511	-0,796	-0,551	-0,524	P(3)	1,6317
P(3)	1,081	2,312	1,014	1,793	S(9)	2,1158
O(4)	-0,528	-0,809	-0,551	-0,516	P(3)	1,6314
C(5)	0,044	-0,079	0,28	0,162	O(4)	1,4046
C(6)	-0,267	-0,591	0,00	-0,143	C(1)	1,5265
C(7)	-0,267	-0,587	0,00	-0,143	C(5)	1,5263
S(8)	-0,463	-0,428	-0,677	-0,946	P(3)	1,8186
S(9)	-0,018	0,095	-0,478	-0,101	C(10)	1,8217
C(10)	-0,141	-0,464	0,530	-0,008	N(11)	1,4671
N(11)	-0,193	-1,212	-0,477	0,487	C(13)	1,2661
C(12)	0,413	1,224	0,78	0,498	N(11)	1,2623
C(13)	0,018	0,529	0,117	0,025		
O(14)	-0,188	-0,754	-0,232	-0,121	C(15)	1,2322

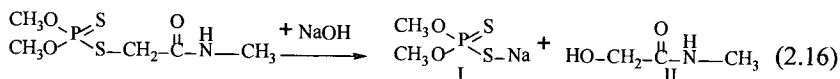
Продовження табл. 2.14

Атом	за методом Лоудвіна	за методом Мілікена	за методом ММFF94	Заряд за ме- тодом Хюккеля	Зв'язок з атомом	Довжина зв'язку, Å
C(15)	0,098	0,368	0,082	0,238	C(13)	1,3438
O(16)	-0,325	-0,635	-0,57	-0,849	C(12)	1,2063
C(17)	-0,120	-0,136	-0,15	-0,219	C(15)	1,3405
C(18)	-0,109	-0,429	0,177	0,104	C(17)	1,3455
C(19)	-0,106	-0,188	-0,15	-0,170	C(20)	1,3443
C(20)	-0,108	-0,160	-0,15	-0,141	C(13)	1,3385
Cl(21)	0,032	0,194	-0,177	0,011	C(18)	1,7282

Нами раніше був проведений повний гідроліз деяких фосфорвмісних пестицидів [85] за такою загальною схемою:



Найбільш вірогідним варіантом гідролізу можуть бути зв'язки 1 та 2 наведені нижче у рівнянні (2.17). Вони мають схожі довжини 1.82 Å та 1.46 Å.



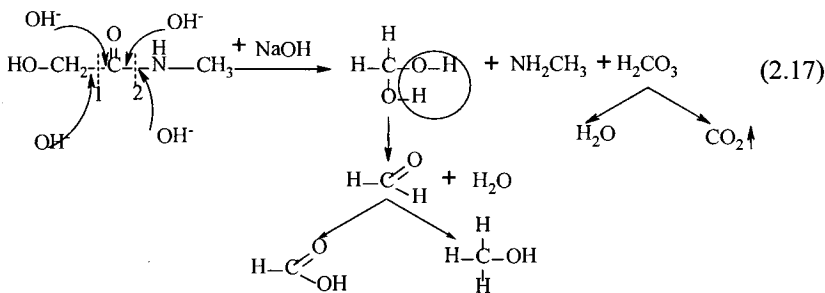
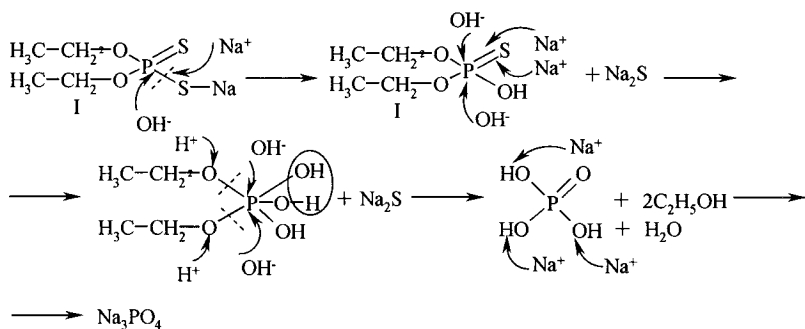
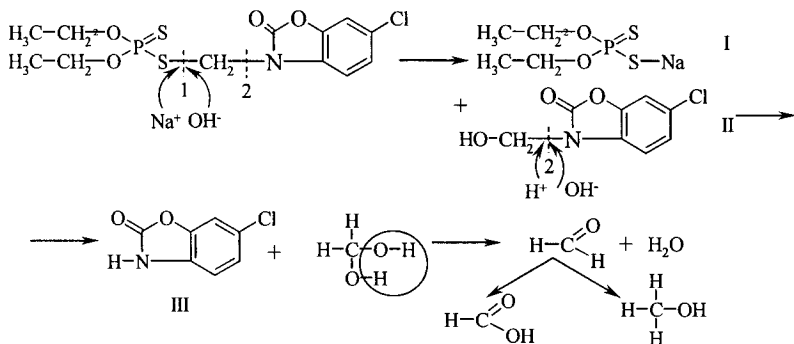


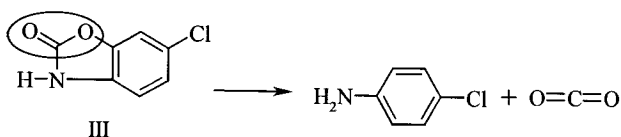
Схема перетворення натрієвої солі диалкідитіофосфатної кислоти (I) з утворенням ортофосфату:



2.6.2 Квантово-хімічний розрахунок перебігу лужного гідролізу ПП Золон

Конкретна схема проходження повного лужного гідролізу для ПП Золон наведена в таких рівняннях хімічних перетворень:





За допомогою методу газової хроматографії було підтверджено утворення метилового спирту (рис. 2.10).

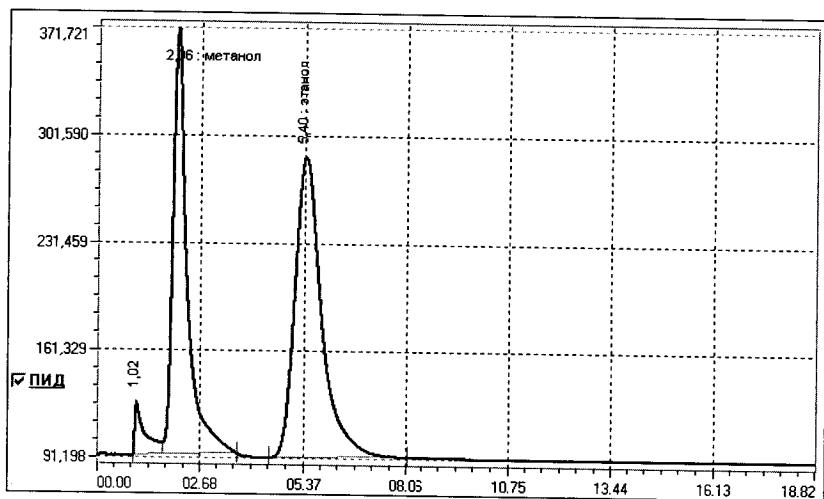


Рисунок 2.10 – Зображення хроматограми визначення спиртів у реакційній масі після гідролізу ПП Диметоат

Також хроматографічним методом було підтверджено утворення похідної хлораніліну. Хроматографічні дослідження проводились в Інституті медицини праці Академії медичних наук України на газовому хроматографі типу «Кристалюкс 4000» з використанням полум'яно-іонізаційного детектора. За допомогою цього методу було підтверджено утворення етилового та метилового спиртів.

Приклад проходження наведеної вище реакції підтверджує істинність загальної схеми лужного гідролізу.

Висновки до розділу 2

Дослідження лужного гідролізу двох схожих ФП (Золон та Диметоат) можна використати при розробці універсальної моделі переробки всіх ФП комплексно. При комплексній переробці ФП немає необхідності здійснювати ідентифікацію. Проте отримання проміжних сполук при такій переробці є ускладненим. Отже, при комплексній переробці ФП доцільно проводити повний лужний гідроліз.

В процесі переробки ПП Диметоат та Золон були отримані такі речовини: Na_3PO_4 , Na_2S , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Na_2CO_3 , NH_3CH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ при повній переробці дитіофосфату цинку або інших 3d-металів. Їх можна використовувати в різних галузях промисловості або сільсько-го господарства.

Проведено оптимізацію гідролізу з отриманням максимального виходу кінцевих продуктів з оптимальними затратами енергії на нагрів, витратою води, часу проведення реакцій.

Використано метод Хартрі-Фока з базисом 3-21G для дослідження довжини зв'язків та зарядів на атомах в молекулах і визначено місця розриву вихідних та проміжних молекул гідролізу. Дослідження перебігу реакцій за допомогою квантово-хімічних методів підтвердило правильність запропонованої раніше схеми гідролізу.

РОЗДІЛ 3 КОМПЛЕКСНИЙ МЕТОД ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ФОСФОРВМІСНИХ ПЕСТИЦИДІВ ТА ВІДНОВЛЕННЯ ЗАБРУДНЕНИХ НИМИ ЗЕМЕЛЬ

Проблема пестицидів становить загрозу не тільки екологічній, але і національній безпеці України. До останнього часу у відповідних державних органах та природоохоронних службах переважала думка про те, що достатньо вивезти на переробку непридатні, некондиційні та невпізнані отрутохімікати, а проблему складів, сховищ та забруднених прилеглих до них територій залишали для вирішення власників, територіальних громад, або, взагалі, на більш віддалену перспективу. Тобто наочно демонструється приклад несистемного та недержавницького підходу, не вирішення проблеми в комплексі. Разом з тим, це є порушенням стратегії сталого розвитку, адже сучасне покоління виготовило велику кількість отрутохімікатів, екополютантів, ксенобіотиків, що вкрай негативно впливають на стан довкілля людини, тому має безперечний обов'язок переробити усе це, або екологічно безпечно його утилізувати і залишити майбутнім поколінням чисту планету.

Суть концепції вирішення проблеми пестицидів полягає у системному підході, у комплексному екологічно безпечному методі не тільки переробки чи утилізації залишків пестицидних препаратів, некондиційних добрив та отрутохімікатів, а і цілковитому знесенню, або екологічному відновленню складів або сховищ, ремедіації та рекультивації порушених та забруднених ними земель та прилеглих територій. Перша частина проблеми вирішується за допомогою Perezataryuvannya PPI i transportuvannya ix do mis'cy zneshkodzhennya, pererobky ta otrymannya vtorynnykh produktiv.

Фактично склад отрутохімікатів раніше мало кожне колективне господарство та відповідні державні підприємства. На цей момент більшість є напівзруйнованими, а також забрудненими залишками пестицидів. У зв'язку з цим, нами запропонована принципова схема комплексного поводження з непридатними пестицидами та складами їх зберігання.

3.1 Комплексний метод екологічно безпечної переробки пестицидів та відновлення порушених ними земель

Комплексність методу полягає в тому, що необхідно, в першу чергу, якісно інвентаризувати наявні залишки пестицидів, після чого скласти поетапний план проведення робіт [86]. Всі роботи умовно можна поділити на 3 етапи: підготовка, Perezataryuvannya та transportuvannya pestytsydyv do mis'cy pererobky i ix ekolohichno bezpechna pere-

робка, знесення не функціональних складів та рекультивація і ремедіація порушених ними земель.

На рисунку 3.1 зображено алгоритм дій при проведенні переробки пестицидів та відновленні земель.



Рисунок 3.1 – Схема відновлення забруднених пестицидами земель та рекультивації територій

На рис. 3.2 зображено алгоритм дій з некондиційними пестицидами. Для вибору методу переробки необхідно, в першу чергу, ідентифікувати пестициди та поділити їх на класи за вмістом. Для цього можна використати дані етикеток тари пестицидів, або за її відсутності визначити хімічний склад за допомогою фізико-хімічних методів. Для кожного з класів пестицидів, зазначених на рис. 3.2, є розроблені відповідні наукові методи ідентифікації. Також для них існують методи переробки, які постійно вдосконалюються.



Рисунок 3.2 – Схема комплексної переробки пестицидів

На рисунку 3.3 запропоновано принципову схему комплексної переробки фосфорвмісних пестицидних препаратів. Ця схема передбачає переробку фосфорвмісних пестицидних препаратів без попереднього їх розділення та з мінімальними енергетичними затратами.

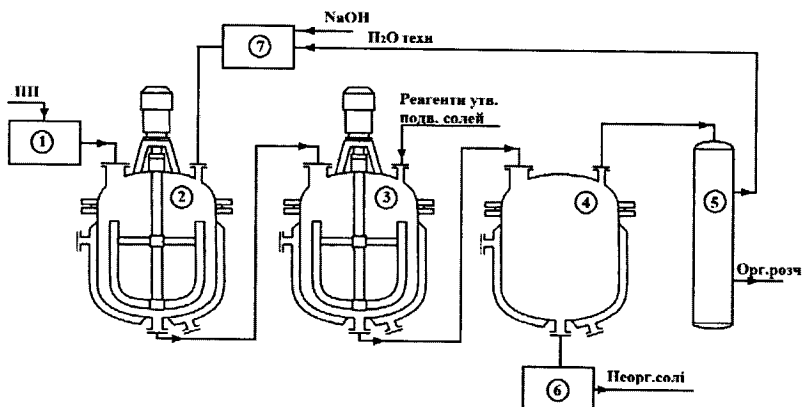


Рисунок 3.3 – Принципова схема комплексної реагентної переробки фосфорвмісних пестицидів на прикладі Диметоат та Золон:

1 – камера дозування пестицидів; 2 – реактор лужного гідролізу з перемішуванням та нагрівом; 3 – реактор утворення подвійних солей металів; 4, 5 – ректифікаційна система розділення рідин; 6 – висушувач неорганічних солей; 7 – камера змішування та розчинення луку

Принцип дії схеми комплексної реагентної переробки ідентичний принципу дії лабораторної установки наведеної на рис. 2.1. Лужний гідроліз ФОСів проводять у відповідному реакторі лужного гідролізу, після проведення якого реакційна маса підкислюється та змішується з реагентами утворення подвійних солей. Після утворення подвійних солей відбувається відділення органічних розчинників від неорганічних солей. Суміш органічних розчинників розділяється та очищається методом ректифікації. Неорганічні солі висушуються.

3.2 Оцінка масштабів впливу складів непридатних пестицидів на довкілля

Станом на 2010 рік в Україні нараховується більше 5 тисяч складів пестицидних препаратів та мінеральних добрив, що були побудовані в 60–80-х роках минулого століття. Такі склади розміщені переважно у сільській місцевості. У минулому майже кожен колгосп мав свій власний склад. Хоча нині періодично здійснюється інвентаризація таких приміщень, через брак коштів, а в окремих випадках невідомість із правом власника на такі приміщення, відновленням та ремонтами тривалий час ніхто не займався. Це призвело до того, що частина таких складів знаходиться у неналежному стані. Через тріщини і дірки в їх стінах у навколишнє середовище потрапляють отруйні речовини. Отже, склади стають джерелом забруднення прилеглих зон [66]. Більшість складів вже звільнена від застарілих, некондиційних та заборонених пестицидів і добрив. Пестициди перевезено на опорні склади. Зараз таких нараховується 119 по Україні, 12 з яких у Вінницькій області. Але самі будівлі складів залишилися. Частина зруйнована, частина не має дахів та перекриття і потребує знесення. Як правило, вони все ще мають під'їзні шляхи. Загалом, під старі склади зайнято велику площу.

За допомогою програмних продуктів «Калькулятор площ» від Google було пораховано площі деяких складів хімікатів.

Як правило, площа одного складу складає від 4 тис. м² до 35 тис. м². При використанні середнього значення 20 тис. м² отримаємо загальну площу для 5 тисяч складів близько 100 км² (10 000 га), що складає понад 0,02 % від загальної площі держави.

3.3 Дослідження просякання та поширення пестицидів у довкіллі

Важливим етапом дослідження впливу пестицидів на довкілля та здоров'я людей є дослідження просякання пестицидів у товщу ґрунту та, відповідно, і у ґрунтові води.

Дослідження проводили у с. Вінницькі Хутори поблизу м. Вінниця. Об'єктом слугували ґрунти, прилеглі до складу непридатних пести-

цидів та рослини на них. Склад був побудований в 60-х роках минулого століття. В санітарно-захисній зоні побудовані житлові будинки.

Будівлі складів та упаковка непридатних пестицидів у місцях, де проводились дослідження, знаходилися саме у занедбаному стані. З вітром та дощем сполуки, які містилися у складах, виносилися назовні. Було встановлено, що на складі знаходиться близько 30 видів сполук.

Ці дані слугували нам орієнтиром при визначенні сполук у ґрунті та рослинах. У наших попередніх дослідженнях встановлено, що склади непридатних пестицидів Вінницької області є потенційним джерелом екологічної небезпеки, а залишки пестицидів знаходили у ґрунтах навіть на відстані 500 м від них. Аналіз отриманих даних підтверджував наявність двох типів забрудненості ґрунтів залишками пестицидів: фоновий, якщо їх вміст був на рівні ГДК, та локального, якщо він значно перевищував ГДК. Виявлено також двовекторний характер міграції пестицидів (вертикальний та горизонтальний).

При дослідженні вмісту пестицидів у ґрунті на глибині 20 см було виявлено перевищення нормативів (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Вміст пестицидів, що зберігалися на складі, у пробах ґрунту на глибині 20 см

Назва	Норма мг/кг	Концентрації в пробах, мг/кг					
		1	2	3	4	5	6
ГХЦГ	0,1	0,15	0,12	0,2	0,12	0,02	0,12
ДДТ	0,1	0,23	0,15	0,24	0,14	0,1	0,14
Метафос	0,1	0,12	1,2	0,2	0,1	0,1	0,1
Карбофос	2,0	0,6	0,3	0,2	0,5	0,4	0,32
Диметоат	0,3	0,2	0,8	0,2	0,3	0,1	0,12
Хлорофос	0,5	0,1	0,1	0,1	0,12	0,2	0,76

На рисунку 3.4 зображено перевищення допустимих рівнів вмісту пестицидів у ґрунті на глибині 20 см. Їх нормативи наведені в таблиці 3.1.

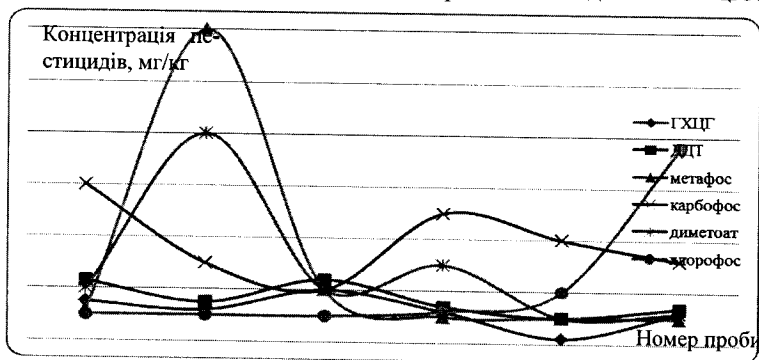


Рисунок 3.4 – Вміст деяких пестицидів у пробах на глибині 20 см.

Перевищення ГДК спостерігалось для більшості пестицидів, а саме: ГХЦГ, ДДТ, метафос, Бі-58, хлорофос.

В табл. 3.2 представлено концентрації пестицидних препаратів поблизу хімічного складу.

Таблиця 3.2 – Вміст мікрокількостей пестицидів у ґрунтах, прилеглих до складу непридатних пестицидів, $M \pm m$

Відстань від складу, матриця визначення	Залишки пестицидів*, мг/кг					
	Хлорофос	Метафос	ДДЕ	ДДД	ДДТ	Бі-58
1м, різнотрав'я	0,76±0,012	0,122±0,012	0,756±0,126	0,852±0,022	0,233±0,012	0,812±0,012
10 м, різнотрав'я	0,34±0,005	0,218±0,022	0,652±0,120	0,741±0,029	0,138±0,008	0,425±0,05
50 м, різнотрав'я	0,08±0,001	0,104±0,028	1,395±0,209	0,013±0,002	0,117±0,003	0,102±0,02
100 м, різнотрав'я	Не виявлено	0,058±0,010	0,034±0,05	0,008±0,001	0,051±0,08	Не виявлено
500 м, різнотрав'я	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	0,015±0,001	Не виявлено

Примітка: * - гранично допустимі кількості залишків пестицидів у ґрунті, мг/кг: ДДТ і його метаболітів – 0,1; Хлорофос – 0,5; Метафос – 0,1; Бі-58 – 0,3.

На рисунку 3.5 графічно представлена залежність концентрації забруднювальної речовини від відстані до складу.

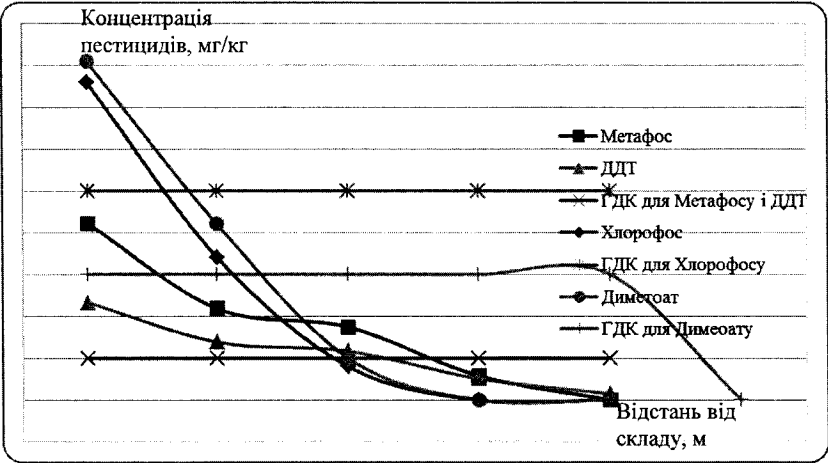


Рисунок 3.5 – Графік перевищення ГДК в ґрунті для Фозолону, Фталофосу і ДДТ

Отже, як впливає з цієї графічної залежності, концентрація пестицидів стає меншою за значення ГДК на відстані більше 50 метрів від складу пестицидів.

Важливим є визначення вмісту в товщі ґрунту, адже пестициди добре проникають в ґрунт. Для цього було зроблено 3 свердловини та визначено концентрацію пестицидів у ґрунтових водах.

Таблиця 3.3 – Глибини вимірювання просякання пестицидів

	Товщина шару в свердловинах, м		
	№1	№2	№3
Ґрунтовий шар з насипним ґрунтом	1,5	2,0	2,0
Суглинок	2,1	1,9	2,2
Глинисті піски з пісковиком	1,0	1,0	1,0
Глибина свердловини	4,6	4,9	5,2
Рівень горизонту ґрунтових вод	3,05	3,8	5,7

Як видно з таблиці 3.3–3.4, в товщі ґрунту значення концентрацій пестицидів близькі до ГДК, але не перевищують його. Проте значення концентрацій пестицидів у ґрунтових водах значно перевищують ГДК. Вони графічно представлені на рисунок 3.6.

Таблиця 3.4 – Концентрації пестицидів в товщі ґрунту та підземних водах

Назва	Норма у воді, мг/кг	Концентрації по пробам, мг/кг					
		Св.№1	Св.№2	Св.№3	Криниця	Норма в ґрунті	Ґрунт
ГХЦГ	0,002	0,0004	0,09	0,08	0,09	0,1	0,1
ДДТ	0,002	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,1	0,01
Метафос	0,002	0,01	0,05	0,02	0,02	0,1	0,1
Карбофос	0,05	0,05	0,1	0,05	0,025	2,0	0,01
Би-58	0,03	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3
Хлорофос	0,01	0,1	0,25	0,2	0,01	0,5	0,01

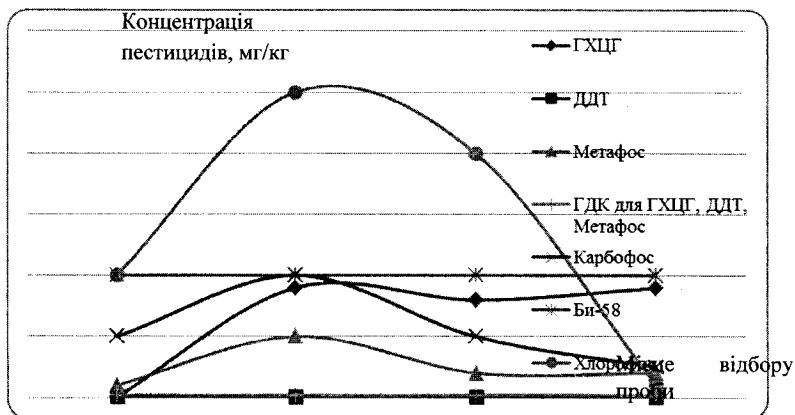


Рисунок 3.6 – Графік поширення пестицидів у підземних водах біля складу пестицидів

Більш повне висвітлення перевищення ГДК ілюструє крива перевищення допустимих значень (рисунок 3.7).

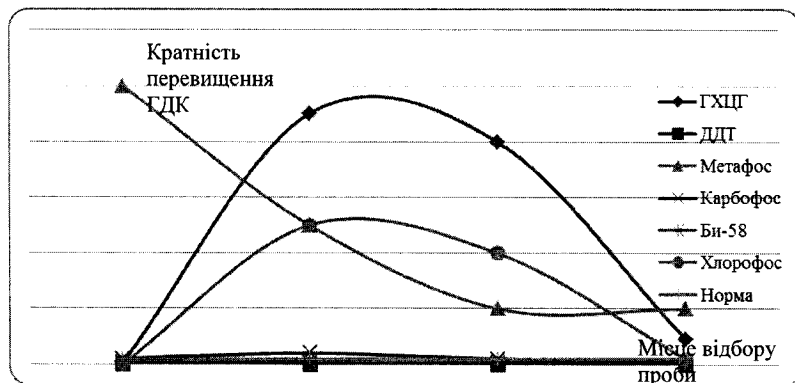


Рисунок 3.7 – Кратність перевищення ГДК для пестицидів у підземних водах

Як випливає з рисунку 3.7, допустимий рівень для пестицидів ГХЦГ, метафос та хлорофос перевищений в 10–50 разів. Тобто, вміст цих пестицидів значно перевищує допустимий рівень.

3.4 Моделювання перебігу самовільного розпаду пестицидів у ґрунтах

Як відомо, більшість пестицидних препаратів мають здатність до спонтанного розпаду та деградації. Швидкість перебігу цього процесу залежить від міцності структури хімічної сполуки та часу. За допомогою відомих [87, 88, 89] математичних моделей можна розрахувати цей час.

Теоретичною моделлю розчинення, перенесення, поглинання й розпаду пестицидів в ґрунтах у разі одновимірного руху розчину в пористому середовищі є рівняння дифузії:

$$m_o \frac{\partial U}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - V \frac{\partial U}{\partial x} - \frac{db}{dt} - aU + f(x) , \quad (3.1)$$

де $D = Dm + l(V)$ – дифузійна складова; a – коефіцієнт швидкості розпаду пестициду; U – концентрація пестициду в розчині; V – швидкість фільтрації; db/dt – швидкість розчинення пестицидів у воді; $f(x)$ – функція поглинання пестициду кореневою системою.

Кінетику процесу розчинення і розпаду можна описати рівнянням першого порядку:

$$\frac{\partial b}{\partial t} = v(U_m - U) - k_1 b , \quad (3.2)$$

де k_1 , v – константи розпаду в твердій фазі (в сухих ґрунтах); U_m – концентрація насичення; b – концентрація пестициду в твердій фазі ґрунтів.

Точкові моделі. На сьогодні часто обмежуються розглядом точкових моделей, хоч таке спрощення може бути вкрай непередбачуваним, оскільки, усереднена поведінка пестицидів у просторі іноді не враховує можливість нагромадження його в окремих точках простору вище за норми гранично допустимих концентрацій (ГДК).

Виходячи з механізму явищ, які базуються на тому, що процес розпаду речовини в ґрунтах здійснюється пропорційно поточній кількості цієї речовини, а весь комплекс факторів, що діє на зміну концентрації пестицидів у часі, виражається через усереднений коефіцієнт k , кінетику розпаду пестициду можна записати з допомогою рівняння:

$$\frac{\partial C(t)}{\partial t} = -kC(t) , \quad (3.3)$$

розв'язок якого має вигляд

$$C(t) = C_o e^{-kt} , \quad (3.4)$$

де $C(t)$ – кількість пестициду в момент часу t ; C_0 – початкова концентрація пестициду (фонова); k – константа швидкості реакції розпаду пестициду.

Основним параметром хімічної кінетики є швидкість її реакції, що обчислюється як:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C(t)}, \quad (3.5)$$

Час розпаду до безпечних концентрацій – це проміжок часу, протягом якого початкова концентрація пестициду зменшується до рівня ГДК, тобто $C(t) = C_{ГДК}$.

Час розпаду пестициду обчислюється за такою формулою:

$$tp = \frac{(\lg C_0 - \lg C(t)) 2,303}{k}, \quad (3.6)$$

Фосфорвмісні пестициди досить швидко розпадаються в рослинних і тваринних організмах. Якщо початкова концентрація C_0 Диметоат в буряках складає, 15,0 мг/кг, то можна обрахувати час його розкладання. $C(t)$ – гранично допустима концентрація пестициду для цукрових буряків складає 0,5 мг/кг. Експериментально встановлено, що $k = 0,163$ доби. Звідси обчислимо час розпаду до безпечних концентрацій для ДДТ від дня взяття проби:

$$tp = 2,303 \frac{(\lg 15 - \lg 0.5)}{0,163} = 13 \text{ (днів)}, \quad (3.7)$$

За природних умов константа розпаду може залежати від різних факторів, до яких належать: фізико-хімічні властивості препарату (молярна маса, температура плавлення або кипіння, розчинність у воді та жирах, стійкість при різних рН, леткість), фізико-хімічні властивості ґрунту (вміст гумусу, середня температура ґрунту, рН, вологість, механічний склад, кількість фосфорних сполук, вміст азотних сполук, мікроорганізми), умови обробки ґрунту (кількість і спосіб внесення препарату), кліматичні умови (температура атмосферного повітря, його відносна вологість і швидкість вітру, кількість опадів та їх періодичність) та деякі інші фактори, що впливають на швидкість розпаду пестициду.

Окрім розрахунку часу за моделлю поширення пестицидів можна розрахувати зміну концентрації пестициду в ґрунті в залежності від початкової концентрації.

Прогнозована величина $C(t)$ – концентрація Диметоат в ґрунті. Вхідні змінні – концентрація речовини в початковий момент часу $C(t_0)$, рН ґрунту і час t з моменту внесення в ґрунт.

Вихідна величина та права частина вибрані як:

$$y = \frac{C(t_0) - C(t)}{C(t_0)} = f(t, t^2, t^3, 1/t, 1/t^2, \sqrt[3]{t}, \sqrt{pH}, pH, (pH)^2, 1/pH, 1/(pH)^2, \sqrt[3]{pH}). \quad (3.8)$$

У результаті обробки рівняння знайдено такі моделі:

$$y = \frac{C(t_0) - C(t)}{C(t_0)} = 0,236 - 0,689 \frac{1}{(pH)^2} + 0,087404\sqrt{t}, \quad (3.9)$$

а також

$$y = \frac{C(t_0) - C(t)}{C(t_0)} = -0,286 - 0,0006 \frac{1}{(pH)^2} + 0,087\sqrt[3]{t}. \quad (3.10)$$

Похибка прогнозу становить від 10 до 15 %.

Концентрації Бі-58 залежать від часу перебування його в ґрунті, в залежності від початкових умов $C(t_0)$ (табл. 3.5), а на рисунку 3.8 наведено графік зменшення концентрації досліджуваної речовини.

Таблиця 3.5 – Зміни концентрації Диметоат С(t) залежно від часу

Номер досліджуваного зразка	Відразу після внесення в ґрунт	C(t), мг/кг				
		5 діб	30 діб	50 діб	75 діб	90 діб
1	0,49	0,42	0,35	0,33	0,26	0,21
2	0,75	0,6	0,50	0,41	0,36	0,29
3	0,99	0,87	0,75	0,70	0,59	0,47
4	1,5	1,25	1,05	0,99	0,84	0,77

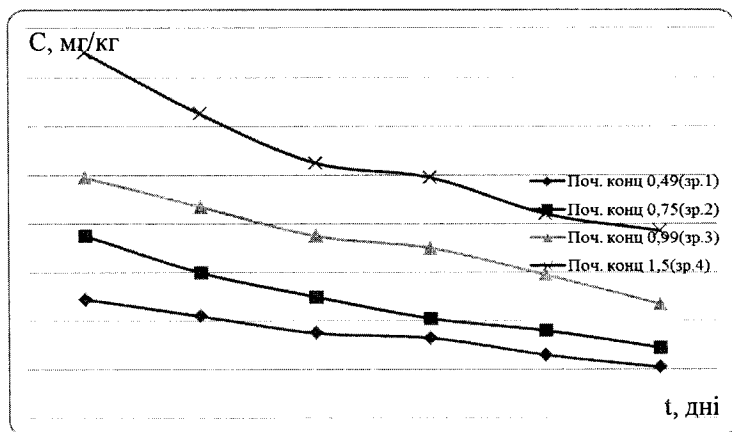


Рисунок 3.8 – Графік зменшення концентрації пестицидів з часом

Отже, як впливає з даних моделі зміни концентрації, з часом концентрація пестицидного препарату поступово зменшується. Швидкість зміни концентрації залежить від багатьох факторів, основним з яких є початкова концентрація [87].

Останні роки екологи та біологи неодноразово наголошували, що антропогенне навантаження на агроєкосферу сягнуло тієї критичної межі, поза якою починається руйнація фундаменту її життєво важливих функцій внаслідок порушення елементарних екологічних законів. Це комплексна і надто складна проблема. Тому задля відновлення екологічного благополуччя довкілля, збереження біорізноманіття флори та фауни, охорони агроценозів важливо об'єднати зусилля спеціалістів різних галузей – екологів, біологів, біотехнологів, агрохіміків, спеціалістів з аналітичної хімії та ін. і розпочати системні глибокі дослідження біоценозів та шляхів їх збереження.

3.5 Обґрунтування доцільності відновлення об'єктів зберігання пестицидів

3.5.1 Відновлення земель, забруднених пестицидами

На етапі планування після проведення дослідження просякання пестицидів в конструкції складів та ґрунти необхідно визначитися з методами їх очистки.

На сьогодні існує два окремі напрямки очистки ґрунтів: це пряма очистка ґрунту та відділення пестициду від ґрунту. Оскільки відділення є досить складним та дорогим, то популярнішим є пряма очистка ґрунту, яка може бути проведена методами високочастотного нагрівання[90], електрокінетичної обробки, промиванням ґрунтів, екстракції розчинниками, термічної обробки та фіто- і біоочистка[91].

Концентрація пестицидів, що перевищує ГДК в ґрунті, не завжди несе ризик для здоров'я населення та довкілля. В більшості Європейських країн «безпечним рівнем» вмісту пестицидів у ґрунтах є від 0,1 до 10 мг/кг, що дозволяється для будівництва промислових об'єктів. Проте для будівництва житлових об'єктів такий вміст пестицидів у ґрунтах не допускається. При перевищенні вмісту пестицидів 10 мг/кг забруднена територія відноситься до таких, які потребують негайних рішучих дій.

У випадку багаторазового перевищення ГДК ґрунтів доцільно проводити їх хімічну очистку з використанням сорбентів, сильних окисників, і т. д. Якщо концентрація близька до ГДК, то більш доцільно проводити саме біологічну очистку, оскільки методи рекультиваци в такому випадку є недоцільними через високу собівартість, в той час як методи біорекультиваци є відносно дешевшими.

Оскільки більшість досліджуваних зразків проб ґрунту мають значення концентрації забруднювачів близьким до ГДК, то пріоритетними методами їх відновлення є саме біологічні [91].

3.5.1.1 Використання рослин для очищення ґрунтів від пестицидів. Важливою частиною очищення земель від токсичних речовин є біологічне очищення, тобто очищення за допомогою рослин. Для якісного проведення біологічної очищення необхідно підібрати такі види рослин, які б максимально швидко і ефективно вбирали токсичні речовини і перетворювали їх в нетоксичні, були невибагливими до умов середовища [92, 93].

Критерії відбору рослинного покриву:

-невисока вибагливість до ґрунтових, кліматичних та інших умов;

-швидкий приріст біомаси;

-стійкість до токсичних речовин, що наявні в ґрунті;

-здатність накопичувати азот та утворювати гумусовий шар.

Старі полігони пестицидів мають бути ефективно ізольовані від вітрової ерозії, ерозії ґрунтів, просякання пестицидів в товщу, підземні та ґрунтові води. Для цього ідеально підходить рослинний покрив та густе рослинне насадження.

Рослинами первинної сукцесії, які добре накопичують біомасу, є трав'яні та чагарникові види, такі як: коношина, люцерна, буркун, однорічні бобові, шпинат, гірчиця тощо [94]. Вони добре збагачують ґрунт азотом та мають добрий фітомеліоративний ефект. Також вони мають потужну кореневу систему, яка може досягати глибини 10 м, тим самим перетворюючи і поглинаючи просяклі в товщу ґрунту пестициди [95].

Найбільш ефективним біологічним методом є використання сумішей багаторічних трав на декілька років [96]. Під їх дією накопичується велика кількість органічних речовин. При цьому їх коренева система залишається життєздатною навіть після скошування.

Окрім трав'яного покриву можна засаджувати й деревні швидко-рослі види, такі як: сосна звичайна, береза повисла, акація біла, акація жовта та ін. Доцільно використовувати й види, що повільно ростуть, які дають потужний родючий шар: дуб червоний, дуб скельний, липа широколиста, липа дрібнолиста, смерека звичайна, сосна Веймута, модрина європейська [96, 97].

Відомо також, що деякі рослини можуть не тільки існувати в сильно забрудненому середовищі, а також накопичувати токсиканти та їх перетворювати на менш токсичні сполуки за допомогою процесів метаболізму. Тому, правильно підібравши рослинний покрив для забрудненої ділянки, можна її ефективно очистити до нормативних по-

казників. Єдиним суттєвим недоліком цього методу є проблема накопичених в рослинах іонів свинцю, ртуті, цинку та інших. Але й ця проблема вирішується спеціальною переробкою [98,99] та їх захороненням.

3.5.1.2 Використання мікроорганізмів для очищення ґрунтів від фосфорвмісних пестицидів. Використання мікроорганізмів для очищення від залишків пестицидів також відноситься до методів біорекультивациі. Цей метод має низку переваг та деякі недоліки. Переваги методу такі: а) перетворення екополютантів відбувається до малотоксичних або нетоксичних сполук; б) очищення можна проводити безпосередньо в місці забруднення, без вивезення забруднених ґрунтів на полігон; в) відносна простота процесу. До недоліків можна віднести: а) умови метаболізму мікроорганізмів потребують досить вузького термічного режиму, що ускладнює процес; б) необхідність створення додаткового поживного середовища для мікроорганізмів; в) важкість вирощування штамів мікроорганізмів; г) малодослідженість методу [100, 101].

В якості мікроорганізмів використовують бактерії, грибки та мул. В деяких випадках додатково використовують продування ґрунту газовою сумішшю збагаченою киснем та мікроорганізмами (ремедіація).

Перевагами використання грибкових методів є використання їх впродовж цілого року, незалежно від температури.

Оскільки концентрація пестицидів в ґрунтах близька до ГДК, цей метод використовувати недоцільно. Проте російськими науковцями [102] розроблено методики очищення ґрунтів від фосфорвмісних пестицидів за допомогою штамів бактерій *Bacillus subtilis* зі ступенем очистки 67–76 % протягом першого місяця після внесення. Зазначені штами показали невибагливість та нетоксичність для теплокровних.

За допомогою інших штамів організмів [103, 104] *Archrobacter* sp.MPS12 досягається розрив зв'язків P-S у фосфорвмісних сполуках з ефективністю 20–30 % протягом 6 днів та 60–80 % протягом 4 тижнів. Для гліфосату та його похідних ефективним штамом мікроорганізмів є також *Orchrobactrum anthropii* GPK3. Окрім фосфорвмісних пестицидів у ґрунтах цим методом можна переробляти також і метилфосфонову кислоту і її аналоги, фосфоліпіди, а також отруйні речовини типу зарін та зоман у ґрунтах.

Культури мікроорганізмів живуть в середовищі з 4000 мг/дм³ малатіону, 500 мг/дм³ Диметоату та 100 мг/дм³ трихлорфону. Вони використовують пестициди в якості джерела вуглецю та енергії.

Цей метод досліджений для перетворення фосфорвмісних пестицидів у чистому вигляді. Параметри діяльності мікроорганізмів у ґрунті мають ще кращі результати.

Для продуктивної діяльності мікроорганізмів у ґрунті необхідні певні вимоги. Основним обмежувачим фактором є концентрація токсичної речовини. В ґрунтах з перевищеним значенням ГДК пестицидів мікроорганізми можуть гинути чи мати низьку швидкість метаболічних процесів. Для регулювання цього використовують сорбенти та БіоПАР(Біологічно активні поверхневі речовини).

Отже, метод очищення ґрунтів від фосфорвмісних пестицидів є досить ефективним і може застосовуватись за певних умов.

3.5.1.3 Використання сорбентів та меліорантів для очищення ґрунтів від пестицидів. Сорбційні методи є популярними та ефективними для різкого зменшення концентрації забруднювача в ґрунті протягом короткого терміну. Як правило, їх використовують у аварійних ситуаціях, або в поєднанні з іншими методами.

Всі сорбенти, які використовуються для зниження концентрації токсикантів у ґрунті, наведено в наступній схемі на рисунку 3.9.

Сорбенти		
Неорганічні: 1. Вуглецеві 2. Невуглецеві	На основі сапропелю: 1. Торф'яний мох 2. На основі торфу	На основі сировини рослинного і тваринного походження: 1. Рослинна сировина та відходи 2. Тваринна сировина
Біосорбенти	Синтетичні	Целюлозовмісні: 1. Відходи целюлозного виробництва 2. Відходи деревини 3. Целюлозовмісні матеріали

Рисунок.3.9 – Класифікація сорбентів для очищення ґрунтів

Серед відомих методів очищення ґрунтів популярними є методи сорбції та біосорбції з наступною переробкою за допомогою мікроорганізмів. У випадку багаторазового перевищення ГДК використовують сорбенти з послідовним їх очищенням за допомогою фізико-хімічних методів. Також для очищення ґрунтів використовують ПАР (або органічні екстрагенти), якими промивають ґрунт з наступною переробкою розчинів насичених пестицидами [99, 105].

Вибір сорбенту варто проводити за такими критеріями: 1) ефективність; 2) дешевизна, що може бути зумовлена великими запасами в Україні; 3) можливість очищення чи регенерації забрудненого сорбенту.

Існують дослідження поглинання пестицидів у ґрунті за допомогою відбілювальної глини, активованої глини, перлітового порошку, бентоніту, черепашнику, проте вони не показали достатньої ефективності [106].

Загалом, проаналізувавши всі методи відновлення земель, забруднених пестицидами, можна скласти такий алгоритм дій при їх очищенні, наведений на рис. 3.10.

Локалізація забруднень		
Механічні обвалування земель	Фізико-хімічні: плівко-, геле-, піно-, структуроутворювачі, сорбенти	
Збір забруднення з ґрунту		
Механічні: промивання рідкими ПАР розчинами чи екстрагентами та їх збір	Фізико-хімічні: збір у сорбованому стані	
Зниження вмісту отрутохімікатів у ґрунті до рівня ГДК		
Механічні: засипання шаром ґрунту товщиною не менше 20 см	Фізико-хімічні: хімічна обробка та дренажування ґрунту	Біологічні: біодеградація фітомеліорація бактеріальні методи
Підвищення рівня поживних речовин за рахунок їх внесення		

Рисунок 3.10 – Методи та алгоритм локалізації пестицидного забруднення ґрунту

3.5.2 Відновлення конструкцій складів та обладнання

Доцільність проведення різних видів робіт для конструкцій та обладнання також оцінюється на підготовчому етапі.

У випадку часткової чи повної руйнації складу, під'їзних шляхів, комунікацій необхідно спершу оцінити еколого-економічну доцільність відновлення складу. Якщо відновлювати склад недоцільно тоді його необхідно знести з обов'язковим очищенням конструкцій та ґрунтів від залишків пестицидів.

У випадку відновлення складу та його компонентів теж необхідно провести його очищення.

Очищення територій складів необхідно проводити в декілька етапів.

1. Демонтаж та вивезення залишків від будівель.
2. Селективне зняття покриття (асфальт, бетон, плити) та ґрунту, у випадку багаторазового перевищення ГДК.
3. Розрівнювання території.
4. Очищення ґрунтового покриття від залишків пестицидів (біологічна рекультивация).

Цим методом, окрім складів отрутохімікатів, можна відновлювати й інші непридатні для господарських робіт будівлі, наприклад: старі ферми, зерносховища, цехи підприємств.

Забруднені поверхні знімаються (штукатурка, щебінь, пісок, асфальт та ін.) та очищаються в спеціальних ємкостях заповнених миючими засобами.

Тверді незйомні поверхні (підлога, стіни) миють чистою водою, а потім водним розчином миючих засобів [69]. Особливо забруднені поверхні варто очищати нагрітими розчинами миючих засобів, а потім лугами чи хлорним вапном. За даними [69] для підвищення надійності ізоляції поверхонь забруднених пестицидами варто додатково обробляти сумішшю рідкого скла і гашеного вапна [107]. Після такої очистки на поверхні наносять нову бетонну стяжку чи штукатурку.

Відпрацьовані розчини миючих засобів треба очищати. Для цього використовують спеціальне обладнання для очистки води.

Конструкції, які немає потреби відновлювати також варто очищати від залишків пестицидів. Далі вони можуть використовуватися як будівельне сміття та захоронюватися на полігонах.

Іншим способом очистки просяклих пестицидами конструкцій можуть бути термічні. Для цього конструкції піддають нагріванню до температури $T = 600\text{--}650^\circ\text{C}$, що дозволяє провести одночасно розщеплення та виведення з конструкцій залишків деяких пестицидів. Для фосфорвмісних сполук такі методи використовувати не можна, оскільки фосфорвмісні пестициди при нагріванні до таких температур утворюють метаболіти з ще більшою токсичністю.

3.6 Розрахунок економічної оцінки ремедіації та рекультивації ґрунтів навколо складів

Оскільки земля – це в певній мірі товар, то її можна оцінювати за відповідними економічними показниками. Ділянка, що підлягає рекультивації, може бути оцінена економічно за формулою [108]:

$$O_d = Z_v + Z_p + Z_b, \quad (3.11)$$

де O_d – оцінка ділянки, що підлягає рекультивації, тис. грн; Z_v – збитки від тимчасового вилучення земельної ділянки, тис. грн; Z_p – затрати на гірничотехнічну рекультивацію; Z_b – затрати на біологічну рекультивацію.

При відчуженні земель на тимчасову чи довгострокову рекультивацію власник втрачає чистий дохід, що розраховується за формулою [67]:

$$Z_v = P_d \cdot \dot{C}_d \cdot K \cdot T, \quad (3.12)$$

де P_d – площа ділянки, га; $\dot{C}_d$ – чистий дохід від 1 га ділянки, що рекультивується; K – коефіцієнт підвищення ефективності землі; T – час проведення рекультивації, роки.

Підставивши дані в формулу (3.12), отримаємо значення збитків від вилучення земель, близьким до нуля, оскільки ділянки складів не використовуються і є, швидше, збитковими.

Затрати на гірничотехнічну рекультивацію розраховуються за формулою [108]:

$$Z_p = Z_n + Z_c + Z_m, \quad (3.13)$$

де Z_n – затрати на планування та логістику робіт, тис. грн.; Z_c – затрати на зняття верхнього шару, транспортування, укладку шару ґрунту; Z_m – затрати на демонтаж конструкцій, їх вивезення.

Затрати на біологічну рекультивацію розраховуються за формулою:

$$Z_b = P_d \cdot Z_{bo} \cdot K_n \cdot T, \quad (3.14)$$

де Z_{bo} – затрати на біологічне очищення землі на 1 га, тис. грн.; K_n – коефіцієнт приросту продуктивності (відношення величини чистого доходу від гектара до чистого доходу рекультивованої ділянки).

Таблиця 3.6 – Оцінка вартості рекультиваційних заходів для ділянки складів площею в 1 га

Позначення	Пояснення	Вартість, грн	
		На 1	Всього
Z_s	Збитки від тимчасового вилучення земельної ділянки	0	0
Z_p	Затрати на гірничотехнічну рекультивацію	–	27 000
Z_n	В т ч. затрати по плануванню та логістиці робіт	5 000	5 000
Z_c	В т ч. затрати на зняття верхнього шару, транспортуванні	10 000	10 000
Z_m	В т ч. затрати на демонтаж конструкцій, їх вивезення	12 000	12 000
Z_b	Затрати на біологічну рекультивацію	15 155	15 155
O_d	Загальна вартість робіт для ділянки складів		42 155

При розрахунку загальної вартості рекультиваційних робіт ділянок складів для України загальною площею 10 000 га отримаємо суму в 420 млн грн. Для держави ця сума є незначною і може бути виділена на досягнення екологічної та національної безпеки країни.

Шляхів біологічної рекультивації територій складів є декілька. Кожен з них має певні переваги та недоліки. Необхідно їх оцінити та

вибрати оптимальний з точки зору ефективності та затрат. Розглянемо їх в таблицях 3.7–3.9.

Таблиця 3.7 – Техніко-економічні показники фізичного відновлення забруднених територій площею в 1 га

Види робіт	Об'єм	Вартість, грн	
		На одиницю	Всього
Завезення гумусового шару на відстань до 10 км з завантаженням, т	3000	50	150 000
Розрівнювання гумусового горизонту бульдозерами, т	3000	10	30 000
Загальна вартість витрат на створення родючого шару			180 000

В результаті таких робіт утворюється гумусовий шар товщиною 30 см.

Іншим способом створення родючих ділянок є перетворення існуючих забруднених земель під дією рослинного покриву та добрив [108].

Ще одним варіантом рекультивації є засадження територій чагарниковими рослинами та швидкорослими деревами і кущами, які також створюють гумусовий шар і поглинають токсичні речовини з ґрунту.

Таблиця 3.8 – Техніко-економічні показники ремедіації земель площею в 1 га

Види робіт	Об'єм	Вартість, грн	
		На 1	Всього
Перший рік			
Планування робіт, га	1	5000	5000
Підготовка лунок, га	1	5000	5000
Удобрення лунок, га	1	2000	2000
Придбання саджанців, шт	600	50	30 000
Посадка, га	1	1500	1 500
Загальна вартість витрат на створення родючого шару шляхом заліснення			43 500

Таблиця 3.9 – Техніко-економічні показники біорекультивациі забруднених територій складів площею в 1 га

Види робіт	Об'єм	Вартість, грн	
		На 1	Всього
Перший рік			
Планування, га	1	5000	5 000
Придбання мінеральних добрив, т	0,500	–	835
в т.ч. азотні	0,200	2000	400
фосфорні	0,150	1600	240
калійні	0,150	1 300	185
Транспортування добрив, т	0,500	100	50
Завантаження, розвантаження добрив, т	0,500	40	20
Внесення добрив, т	0,300	150	150
Передпосівна культивация з боронуванням, га	1	200	200
Покупка насіння рослин, кг	160	50	8 000
Підготовка до посіву та прокатування, га	1	200	200
Другий рік			
Раннє весняне боронування, га	1	200	200
Підкормка добривами, т	0,100	150	150
Третій рік			
Раннє весняне боронування, га	1	200	200
Підкормка добривами, т	0,100	150	150
Загальна вартість витрат на створення родючого шару за 3 роки			15 155

Отже, найбільш ефективним методом біологічної рекультивациі серед наведених є метод, представлений в таблиці 3.9, що передбачає використання біорекультивациі за допомогою багаторічних трав.

Висновки до розділу 3

Розроблена методів поводження з непридатними пестицидними препаратами та складами їх зберігання дозволяє остаточно вирішити проблему пестицидів у нашій державі.

Розраховано приблизну площу складів отрутохімікатів, які є в Україні та встановлено, що вони займають приблизно 0,02 % загальної площі держави. Окрім вилучення цих земель з посівних площ, вони становлять значну загрозу довкіллю та здоров'ю людей через перевищення рівня ГДК.

На даний час в економічно розвинених країнах нагромаджено значний досвід проведення робіт по відновленню ґрунту, забрудненого токсичними речовинами, маслами, побутовими відходами та ін. Та-

кож деякі розробки є і у вітчизняних джерелах. Але, нажаль, в Україні поки що не існує чіткого підходу до рекультивації та меліорації забруднених токсичними речовинами територій.

Для ґрунтового покриву території складів отрутохімікатів характерні хімічні, фізичні та механічні порушення. Хімічні порушення проявляються, в першу чергу, у перевищенні гранично допустимих концентрацій (ГДК) пестицидів та неорганічних солей, зменшенні поживних речовин, зміні хімічного складу ґрунту та його кислотності. Фізичне забруднення територій складів проявляється у зміні структури ґрунту, його ущільненні, погіршенні водного, повітряного та теплового режимів. Механічні забруднення проявляються у зміні ландшафту територій та формуванні акумулятивних форм рельєфу.

Кінцевою метою проведення фітомеліорації, рекультивації та ремедіації територій складів є сталий розвиток держави. В процесі досягнення цієї мети будуть отримані також екологічні, економічні та соціальні ефекти [108].

Екологічні ефекти фітомеліорації: відновлення природних земельних ресурсів, відновлення біогеоценозів, відновлення та збереження ландшафтного та видового різноманіття, забезпечення екологічної рівноваги в природі.

Окрім екологічних ефектів важливими є й економічні: відновлення природних ресурсів порушених територій, відновлення земель, збільшення площ земель придатних для сільськогосподарських робіт.

Соціальні ефекти фітомеліорації: відновлення природного середовища, оздоровлення довкілля, створення сприятливих умов проживання населення, зменшення ризиків захворювань та отруєнь.

РОЗДІЛ 4 ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ВТОРИННИХ ПРОДУКТІВ РЕАГЕНТНОЇ ПЕРЕРОБКИ ФОСФОРВМІСНИХ ПЕСТИЦИДІВ

4.1 Використання отриманих в результаті реагентної переробки ФП амонійних фосфатів металів в якості добрив

Загальна формула амонійних фосфатів металів – $\text{MeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Висока ефективність (на рівні хелатних форм добрив – ЕДТА та інших) отримується під час використання $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, FeNH_4PO_4 і ZnNH_4PO_4 , як джерел для деревних і трав'янистих рослин солі відповідно магнію, заліза і цинку. Ця форма досить ефективна протягом декількох років при розмірі гранул менше 0,5 мм [109].

4.1.1 Амонійний фосфат феруму і магнію та їх використання

Амоній фосфат заліза занесений до реєстру хімічних сполук (CAS Chemical Abstracts Service) з реєстраційним номером 10101-60-7. Емпірична формула амоній фосфату заліза FeNH_4PO_4 , а молекулярна маса безводної солі 168,85. Крім того, наукова лабораторія фірми «Нестле» повідомляє [110], що амоній фосфат феруму це суміш неорганічних солей феруму (II), амонію і фосфат-іонів, які поєднуються у композиції з співвідношенням 1:0,1:0,1, що містить невелику кількість кристалізаційної води. «Нестле» також повідомляє, що ферум амоній фосфат отримують взаємодією гідроксиду амонію, заліза (порошку) і фосфорної кислоти в демінералізованій (дистильованій) воді. Продукт реакції сушать, подрібнюють, а потім пропускають через сито і магнітний блок розділення, щоб видалити надлишок вихідних матеріалів і нерозчинні солі [111].

Амоній фосфат магнію МАЄ загальну формулу - $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В природі існує у вигляді мінералу, який називають струвіт. Він погано розчинний у нейтральних і лужних умовах, але легко розчиняється в кислоті. Струвіт використовується в сільському господарстві в якості добрив. Нажаль, він утворює камені в нирках при лужній сечі. При наявності бактеріальної інфекції бактерії перетворюють сечовину в амоній, тим самим змінюючи середовище до нейтрального чи навіть лужного і прискорюючи утворення подвійної солі MgNH_4PO_4 [111].

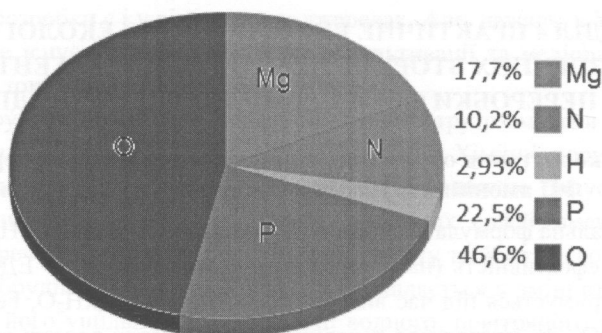


Рисунок 4.1 – Діаграма вмісту хімічних елементів амонійного фосфату магнію

Розроблені технології для видалення аміаку із стічних вод з утворенням $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (МАФ) [112]. Концентрації амонію в розчині кислот збільшуються зі зменшенням рН і підвищенням температури, до $3,27 \times 10^4$ мг / л при 60 °С і рН 4,8. МАФ також розчиняється в кислих розчинах та переходить до MgHPO_4 . Вихід МАФ має максимальне значення при рН 6,0 і зростає з температурою. Вихід виростає до 38,8 при 60 °С і рН 6,0 [113].

4.1.2 Експериментальне підтвердження екологічної безпеки синтезованих подвійних мікродобрив

На основі проаналізованої літератури [109, 110, 111, 113, 114] було запропоновано переробляти фосфати отримані при гідролізі ФП до подвійних солей 3d-металів з подальшим їх використанням в якості мікродобрив та забезпечення користі від вторинних продуктів.

Отримання подвійної солі магнію MgNH_4PO_4 . В тригорлий реактор завантажувалось 52, 5 мл (0,1 моль) 40 % розчину пестицидного препарату Бі-58. Далі поступово при перемішуванні добавляли 180 мл водного 20 % розчину NaOH (0,9 моль) та витримували реакційну масу протягом 3,5 годин при температурі 98–103°С. Потім реакційна маса нейтралізовувалась до рН = 6–7, додавалась еквівалентна кількість солі магнію MgCl_2 (0,1 моль) та рідкого амоніаку NH_4OH (35 мл 10 % розчину). Утворений осад виділявся фільтруванням на фільтрі Шота та промиванням холодною водою при 5 °С. Вихід продукту склав 24,03 г (98,0 % мас).

Деякі інші подвійні солі ортофосфорної кислоти отримували аналогічним чином, що наведено в таблиці 4.1.

Як видно з цих даних, при осадженні подвійних солей їх вихід вищий, ніж при отриманні фосфатів натрію. Це пояснюється меншим добутком розчинності подвійних солей 3d-металів.

Окрім отримання подвійних солей необхідно було дослідити їх вплив на живі організми [115]. Для досліду було обрано насіння пшениці, ячменю та кукурудзи – як найбільш поширених сортів в Україні.

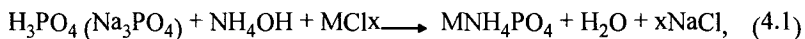
Методика дослідження впливу мікродобрив на пшеницю. В пронумеровані чашки Петрі складалось декілька шарів (3–4) фільтрувального паперу, який змочувався дистильованою водою. Потім в кожну чашку вносились по 10 насінин пшениці таким чином, щоб вони знаходилися на певній відстані одне від одного. В кожну з чашок щоденно вносились по 10 крапель робочого розчину та 5–20 мл дистильованої води. Дослід продовжувався протягом 3-х тижнів.

Після закінчення досліду здійснювались вимірювання довжини стебла кожної пророслої зернини. Також визначались загальна біомаса в кожній чашці та середня масу однієї зернини. Дані занесені до табл. 4.2. Графічні залежності середніх значень довжини стебла та біомаси наведено на рисунку 4.1, 4.2.

Окрім пшениці було проведено дослідження на ячмені та кукурудзі. Графіки залежності середньої біомаси від внесених добрив і залежності середньої біомаси в чашці від добрив показані на рисунках 4.3–4.5.

Приготування робочого розчину подвійної солі ортофосфату магнію для поливу. В колбу на 50 мл, яка щільно закривається, вноситься 2,5 г синтезованого мікродобрива MgNH_4PO_4 , додається 20–25 мл дистильованої води, збовтується розчин у колбі та нагрівається до розчинення подвійної солі. При необхідності додається декілька краплин кислоти для кращого розчинення. Далі доливається дистильованою водою до 50 мл. Аналогічно готується решта робочих розчинів. Їх склад наведено у таблиці 4.3.

Гідроліз наведених вище ПП проходить за загальною схемою, наведеною в розділі 1 (рівняння (2.1)–(2.6)), з утворенням фосфатів, які далі перетворюються за рівнянням 4.1.



де $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mg}$.

Наведені в таблиці 4.1 подвійні солі загальної формули NH_4MPO_4 , як правило, сполуки з високою температурою плавлення. В гідратованій формі подвійні солі лужного гідролізу ПП класу ФОС отримані з високим виходом в інтервалі 94,1–98,3 % мас.

Як видно із залежностей, що представлені на рисунках 4.1 та 4.2, ріст довжини стебла має обернено пропорційний характер до значень біомаси. Аналогічні залежності показані для ячменю на рисунках 4.3 та 4.4 та для кукурудзи на рисунках 4.5, 4.6.

Таблиця 4.1 – Фізико-хімічні характеристики отриманих подвійних солей ортофосфорної кислоти загальної формули MNH_4PO_4

№ п/п	Сполука	Мол. маса	Колір	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Знайдено / Визначено, %			Вихід, % мас
					P	N	Me	
1	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	245,40	білий	розкл	12,23 12,61	5,39 5,70	9,21 9,91	98,0
2	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	155,35	білий	розкл	19,44 19,93	8,80 9,01	14,93 15,65	94,1
3	$\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	186,88	зелен.	>200	15,95 16,57	7,03 7,49	28,05 29,89	98,3
4	$\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	196,45	білий	>200	15,14 15,76	6,76 7,13	31,93 33,29	96,6

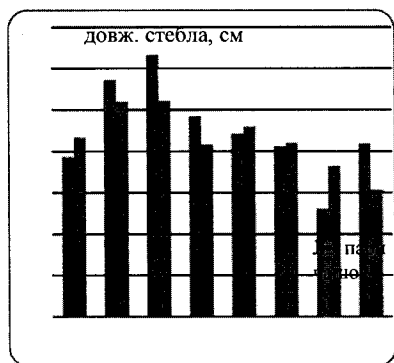


Рисунок 4.1 – Графічна залежність середньої довжини стебла для пшениці

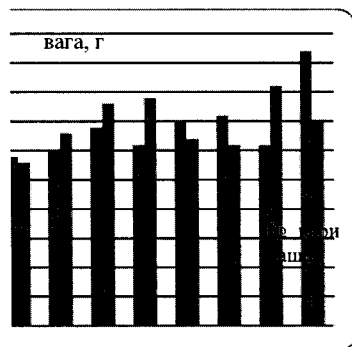


Рисунок 4.2 – Графічна залежність біомаси для пшениці

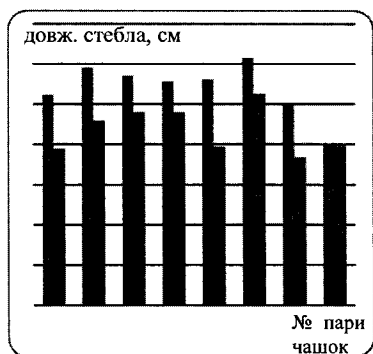


Рисунок 4.3 – Графічна залежність середньої довжини стебла для ячменю

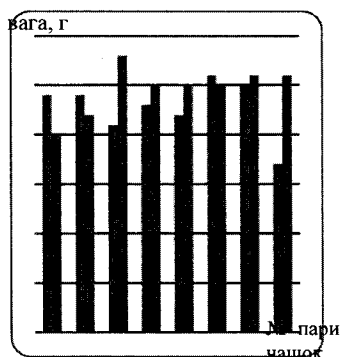


Рисунок 4.4 – Графічна залежність біомаси для ячменю

Таблиця 4.2. – Характеристики пророслої пшениці

Індекс чашки	Довжина стебла, см										Середнє значення	Схожість, %	Вага біомаси в чашці, г
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
1,1	8,5	7,5	12	8	2	7,4	9	7,6	–	–	7,75	80	0,29
1,2	11	9	11,5	9,5	6	7,2	8,7	6,5	–	–	8,67	80	0,28
2,1	11	13	10,5	9	14,5	14	9,5	10	11,5	–	11,4	90	0,3
2,2	11	8,5	14,1	11	9,2	9	10	–	–	–	10,4	70	0,33
3,1	13	14	14	10,5	13	17	13	11,6	8	–	12,67	90	0,34
3,2	9,2	12,1	9,2	10,2	11,8	8,2	11,4	11,4	–	–	10,43	80	0,38
4,1	10,1	10	8,1	5,9	12,2	7,8	12,4	11,2	–	–	9,71	80	0,31
4,2	8,7	11	7,7	8,5	5	6	9,5	10,2	8,6	8,1	8,33	100	0,39
5,1	8	8,8	9,5	9,4	6,7	8,1	12,2	7,4	9,6	–	8,85	90	0,35
5,2	8,8	9,6	8,2	13,2	7,4	10	9	7,4	–	–	9,2	80	0,32
6,1	7	8,5	8,3	7,8	8,6	7,3	8,7	7,2	11,1	8,2	8,27	100	0,36
6,2	8,7	7,1	11,5	9,5	9	9,5	6,6	7,7	6,1	–	8,41	90	0,31
7,1	6,2	3,5	3,7	1,9	6,5	8,1	4,8	6,7	5,7	–	5,23	90	0,31
7,2	8,1	8,5	6,1	5,9	8	7,3	7,8	6,7	7,7	6,9	7,3	100	0,41
8,1	8,1	10	8,5	9,1	6,2	7,5	8,4	9,2	10	6,7	8,37	100	0,47
8,2	8	7,6	2,5	5,6	7,7	5,5	–	–	–	–	6,15	60	0,35

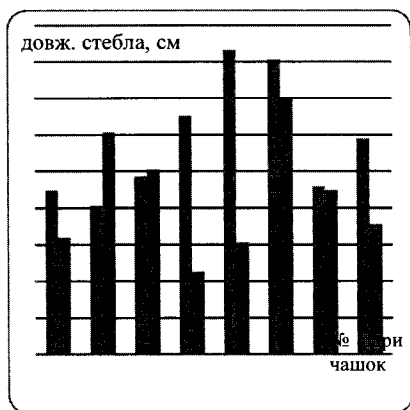


Рисунок 4.5 – Графічна залежність середньої довжини стебла для кукурудзи

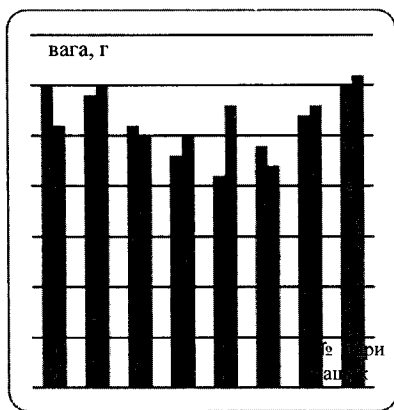


Рисунок 4.6 – Графічна залежність біомаси для кукурудзи

Таблиця 4.3 – Склад робочих розчинів для поливу досліджуваних зразків

Розчин	Склад	Маса, г	Об'єм розчину, мл	Концентрація розчину, % мас.
Суміш 1	FeNH ₄ PO ₄ , ZnNH ₄ PO ₄ , CoNH ₄ PO ₄ , CuNH ₄ PO ₄ , FeNH ₄ PO ₄ , MgNH ₄ PO ₄ . (суміш мікродобрів)	Кожного по 0,42	50	5
Суміш 2	Карбамід* + суміш мікродобрів	1,25+1,25	50	5
Суміш 3	Аміачна селітра** + суміш мікродобрів	1,25 +1,25	50	5
Суміш 4	Карбамід	2,5	50	5
Суміш 5	Аміачна селітра	2,5	50	5
Суміш 6	MgNH ₄ PO ₄	2,5	50	5
Суміш 7	CuNH ₄ PO ₄	2,5	50	5
Суміш 8	Дистильована вода	0	50	0

Примітки: * – (H₂N)₂CO, ** – NH₄NO₃

На рисунку 4.7–4.9 зображені дослідні чашки, в яких пророщувались зерна пшениці та поливались сумішшю мікродобрів та карбаміду (рисунки 4.7), мікродобрином CuNH₄PO₄ (рисунки 4.8) та дистильованою водою (рисунки 4.9) відповідно. В результаті, видно чітку залежність між довжиною стебел та позитивним впливом поживного середовища досліджених мікродобрів, що були внесені в чашки.

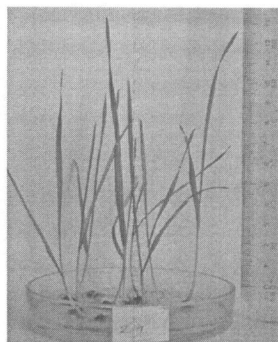


Рисунок 4.7 – Зображення пророслої пшениці (чашка 2.1), що поливалась сумішшю мікродобрив та карбаміду

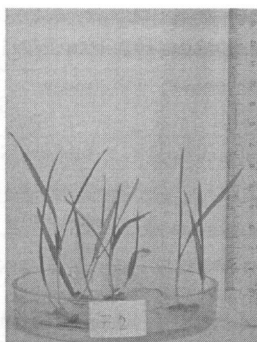


Рисунок 4.8 – Зображення пророслої пшениці (чашка 7.2), що поливалась мікродобривом CuNH_4PO_4

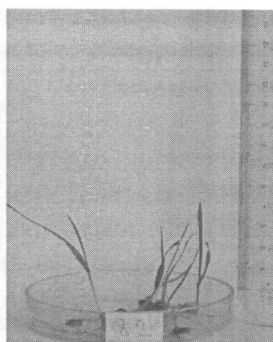


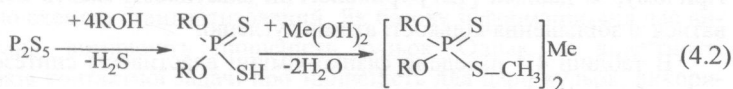
Рисунок 4.9 – Зображення пророслої пшениці (чашки 8.2), що поливалась дистильованою водою

4.2 Присадки до мастил як продукти утилізації фосфорвмісних пестицидів

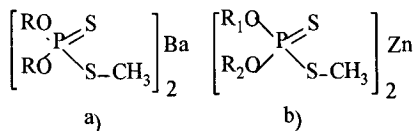
Окрім повного гідролізу фосфорвмісних пестицидів можна проводити частковий. В результаті цього може бути отриманий продукт, який використовується в якості присадки до мастил.

Для ринку українських нафтопродуктів є необхідність виробництва власних присадок різного типу, зокрема, присадок типу ДФ-11, які входять в склад майже 80 % товарних моторних мастил [116, 117]. Виробництво цієї присадки в Україні забезпечується власною сировиною, зокрема, оксидом цинку та спиртами. Є необхідність закуповувати за кордоном лише п'ятисірчистий фосфор (P_2S_5).

Поширеним способом синтезу диалкілдитіофосфатів металів (присадок ДФ) є взаємодія різних спиртів з сульфідом фосфору (V) з наступною нейтралізацією отриманих кислих ефірів дитіофосфорної кислоти гідроксидами відповідних металів [118, 119]:

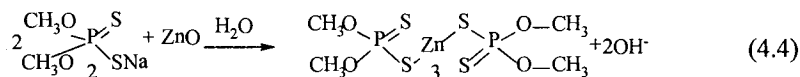
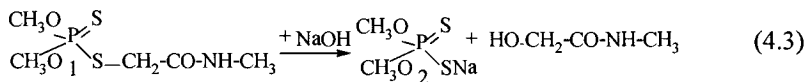


Найбільш широкі застосування отримали присадки, що випускаються в промислових масштабах ДФ-1 та ДФ-11:



де а) – ДФ-1; б) – ДФ-11; R = алкіл $\leq \text{C}_{20}$; R¹ = алкіл C₃–C₄; R² = C₅–C₁₀.

Отримання присадки ДФ-11М. В тригорлий реактор завантажувалося 52,5 мл (0,1 моль) 40 % розчину пестицидного препарату Бі-58. Далі поступово при перемішуванні добавляли 20 мл водного 20 % розчину NaOH (0,1 моль) та витримували реакційну масу протягом 1 години при температурі 95–98°C. Потім добавляли порошкоподібний оксид цинку (0,05 моль) 4,07 г. Осад виділяли фільтруванням на фільтрі Шота та промивали холодною (5 °C) водою. Для додаткового очищення від органічних залишків осад повторно промивали циклогексаном. Максимальний вихід склав 13,44 г (70,41 %) мас.



В рівняннях (4.3–4.4) показано поетапне перетворення пестициду Бі-58 з діючою речовиною Диметоатом (1) до проміжної сполуки (2) 0,0-диметил дитіофосфату натрію, а далі перетворенні його до сполуки (3), яка є відомою присадкою до мастил ДФ-11 (ZDTP, ZnDTP).

Окрім пестициду Бі-58 з діючою речовиною Диметоатом можуть бути використані інші фосфорвмісні пестицидні препарати [120], що мають подібну структуру та наведені в таблиці Б.1 і Б.2 додатку Б. Причому, за даними [121] трибологічні властивості мають покращуватися зі збільшення кількості атомів вуглецю.

В таблиці 4.4 наведено фізико-хімічні властивості синтезованих диалкілдитіофосфатів деяких металів.

Таблиця 4.4 – Фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук

№ п/п	Брутто-формула	t _{пл} , °C	Колір кристалів	Знайдено, %			Визначено, %		
				P	S	M	P	S	M
1	((CH ₃ O)PS ₂) ₂ Zn	216	білий	16,37	33,86	14,33	16,31	33,77	17,22
2	((CH ₃ O)PS ₂) ₂ Cu	розкл	чорн	16,38	22,90	16,97	16,39	22,94	16,81
3	((CH ₃ O)PS ₂) ₂ Ni	232	зелен	16,75	34,42	15,28	16,60	34,38	15,73
4	((CH ₃ O)PS ₂) ₂ Co	розкл	малинов	16,62	34,47	15,37	16,59	34,36	15,78

Приготування мастильних композицій. До 25–30 мл індустріальної оливи І-40А додавали 0,044 г синтезованої присадки ДФ-11М. Далі розчин нагрівали до 60–70 °C та перемішували до повної гомогенізації суміші. Об'єм отриманого гомогенного розчину доводили до 50 мл додаванням індустріальної оливи І-40А. При незначному перемішуванні розчин знову ставав гомогенним. Решту мастильних композицій з різним вмістом присадки ДФ-11 готували аналогічно[122, 123]. Дані по масах присадки, введеної в мастильну композицію, та отримані концентрації наведено в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 – Масові концентрації синтезованої присадки в різних мастильних композиціях

Назва мастильної композиції	Концентрація вмісту присадки, % мас	Маса введеної присадки, г	Базове мастило	Об'єм отриманої мастильної композиції, мл
Суміш 0	0	0	І-40А	50
Суміш 1	0,1	0,044	І-40А	50
Суміш 2	0,5	0,22	І-40А	50
Суміш 3	1,0	0,44	І-40А	50
Суміш 4	2,2	0,968	І-40А	50

4.2.1 Дослідження трибологічних властивостей присадних матеріалів

З метою дослідження якості синтезованих дитіофосфатів та їх трибологічних властивостей було проведено дослідження їх за допомогою чотирикулькової установки тертя (рисунок 4.10) та на машині тертя СМЦ-2.

Методика дослідження зношування змащених поверхонь за чотирикульковою схемою. Метод випробувань мастил за чотирикульковою схемою стандартизований. Як базову інформацію під час випробувань, вимірюють зношеність кульок. Однак, за відсутності розв'язків контактної задачі про зношеність для пари кульок, використання результатів випробувань і вимірювань зношеності носить якісний характер.

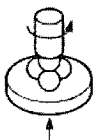


Рисунок 4.10 –
Принципова схема
тертя чотирикулькової
установки

Тут застосовується метод випробувань на зношеність зі змащенням за чотирикульковою схемою з визначенням параметрів моделей сталого зношування [124].

Ставиться задача визначення параметрів K_w і m інтенсивності зношування I з розв'язку контактної задачі як критерій ефективності мастильного матеріалу відповідно до рівняння.

$$I = K_w \sigma^m \quad (4.5)$$

Нехай з експериментів відомі результати досліджень у двох точках: $(a_1 S_1)$, $(a_2 S_2)$ за інших рівних умов, у тому числі і по навантаженню.

Система рівнянь для двох зазначених випробувань:

$$\left. \begin{aligned} (a_1)^{2m+2} &= (2m+2) R_{np} K_w \left(\frac{Q_1}{\pi} \right)^m S_{11} (C_1 a_1 + 1), \\ (a_2)^{2m+2} &= (2m+2) R_{np} K_w \left(\frac{Q_1}{\pi} \right)^m S_{12} (C_1 a_1 + 1); \end{aligned} \right\} \quad (4.6)$$

Складаючи відношення цих рівнянь, отримаємо:

$$\left(\frac{a_1}{a_2} \right)^{2m+2} = \frac{S_{11} (C_1 a_1 + 1)}{S_{12} (C_1 a_2 + 1)} \Pi. \quad (4.7)$$

Звідси вираз для визначення показника степеня m :

$$m = \frac{\lg \frac{S_{11} (C_1 a_1 + 1)}{S_{12} (C_1 a_1 + 1)}}{2 \lg \left(\frac{a_1}{a_2} \right)} - 1 \quad (4.8)$$

Другий параметр K_w знаходимо з одного з рівнянь:

$$K_w = \frac{a_1^{2m+2}}{(2m+2) R_{np} \left(\frac{Q_1}{\pi} \right)^m S_{11} (C_1 a_1 + 1)} \quad (4.9)$$

Технічні характеристики та умови проведення випробувань для чотири кулькової установки наведено в табл. 4.5.

Таблиця 4.5 – Вихідні дані випробувань тертя для чотирикулькової установки

Назва показника і одиниці вимірювання	Умовне позначення	Числове значення
Радіус контактуючих тіл, мм	$R_1 = R_2$	6,35
Навантаження, кг	Q	3,120
Навантаження, що діє на кожну кулю, кг	$Q/1$	1,274
Швидкість обертання, об/хв	n	950
Контактний тиск, Н/мм ²	σ	50

Отримані результати випробувань представлені в таблиці 4.6 та на рисунку 4.11.

Таблиця 4.6 – Результати випробувань тертя мастильної композиції з синтезованою присадкою ДФ-11М різної концентрації

Мастильна композиція	Зношуваність(a), мм				
	Час тертя 15 хв	Час тертя 30 хв	Час тертя 60 хв	Час тертя 90 хв	Час тертя 120 хв
Суміш 0	0,09	0,178	0,31	0,38	0,4335
Суміш 1	0,07	0,115	0,221	0,27	0,315
Суміш 2	0,065	0,105	0,21	0,25	0,3
Суміш 3	0,041	0,092	0,175	0,21	0,24
Суміш 4	0,05	0,099	0,19	0,23	0,265

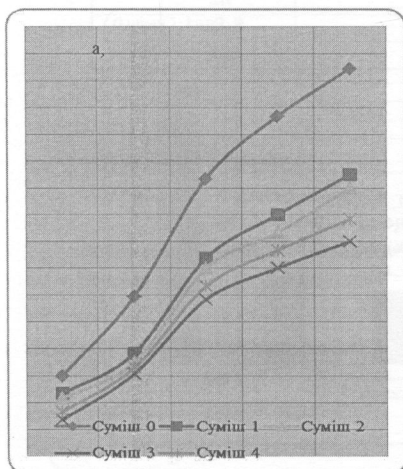


Рисунок 4.11. Результати випробувань

Дві базові точки залежності
 $a_1 = 0,31$ мм, $t_1 = 60$ хв,
 $a_2 = 0,4335$ мм, $t_2 = 120$ хв.

Визначення шляху тертя для точок a_1 і a_2 проводиться за формулою:

$$S_l = 2\pi r_1 n t = 2\pi 0,574 R n t \quad (4.10)$$

При $t_1 = 60$ хв та $t_2 = 120$ хв шлях тертя буде для точки a_1 складати $S_{l1} = 1,312 \cdot 10^6$ мм, а для точки a_2 $S_{l1} = 2,625 \cdot 10^6$ мм.

Допоміжна величина C_1 визначається за формулою, і складає 0,26 1/мм:

$$C_1 = \frac{3}{\pi \cdot r_1} \quad \dots\dots\dots (4.11)$$

Приведений радіус визначається за формулою і складає 3,175 мм:

$$R_{np} = \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} = \frac{R}{2} \quad (4.12)$$

Параметри моделі зношування для матеріалу кульки m та K_w визначаються за формулами (4.8) та (4.9) відповідно і заносяться до таблиці 4.7. Визначення інтенсивності зношування при однаковому значенні контактного тиску проводять за формулою (4.6) та заносяться до таблиці 4.7 і графічно представлено на рис 4.12:

Таблиця 4.7 – Показники зношування для різних масляних композицій

Масляна композиція	Показник m	Коефіцієнт інтенсивності зношування K_w , $\text{мм}^2/\text{Н}$.	Інтенсивність зношування
Суміш 0	0,0778	$7,4025 \cdot 10^{-9}$	$1,0036 \cdot 10^{-8}$
Суміш 1	0,0107	$5,2329 \cdot 10^{-9}$	$5,4558 \cdot 10^{-9}$
Суміш 2	$2,9778 \cdot 10^{-3}$	$4,9375 \cdot 10^{-9}$	$4,9953 \cdot 10^{-9}$
Суміш 3	0,1644	$1,3883 \cdot 10^{-9}$	$2,6407 \cdot 10^{-9}$
Суміш 4	0,0699	$2,7741 \cdot 10^{-9}$	$3,6469 \cdot 10^{-9}$

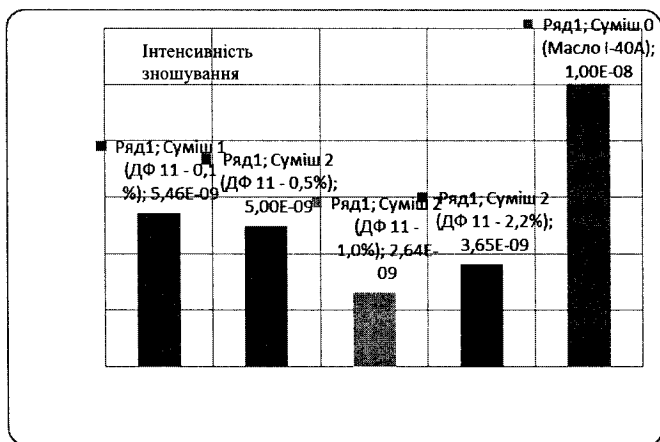


Рисунок 4.12 – Інтенсивність зношування масляних композицій з різним вмістом синтезованої присадки

Найбільшу інтенсивність зношування має мастило без присадок, а найменшу з присадкою 1 %.

Було також проведено паралельне дослідження синтезованих присадок в інших вихідних умовах. В якості досліджуваних зразків було взято модифіковану присадку ДФ з катіоном Cu, Zn, Ва. Їх структурні формули наведено в таблиці 4.10.

Методика дослідження зношування змащених поверхонь на машині тертя СМЦ-2. Мастильні композиції досліджувалися на машині тертя типу СМЦ-2 з парами тертя «колодка-ролик» з швидкістю ковзання 3,0 м/с та шляхами тертя $3 \cdot 10^3$ м. Матеріал ролика-сталь 45, колодки – БрАЖ9-4. Початкова шорсткість 0,30–0,62 мкм для сталевго зразка і 0,62–0,80 мкм для бронзового. Під час випробувань зношеність реєстрували ваговим методом на аналітичних вагах 2 кл. точності типу ВЛР-200, ГОСТ 24104-80.

Умови, за яких проводились досліди. Проведене тарування пружини в залежності від її стискання до навантаження, яке ця пружина створює. Дані тарування занесені до таблиці 4.8

Таблиця 4.8 –Тарування пружини

Навантаження, кг с	Стискання пругини, мм	Висота пружини, мм
0	0	60
10	2	58
20	6	54
40	13	47
60	19	41
80	21	39



Рисунок 4.13 – Залежність стискання пружини від навантаження.

Дослідження отриманих нами органічних присадок на основі індустріальної оливи І-40А проводилось при сталому навантаженні в 10 кгс. Результати дослідів були занесені в таблиці 4.9, 4.10.

Таблиця 4.9 - Результати досліджень індустріальної оливи І-40А з додаванням органічних сполук

№ досліду	Навантаження, кг	Час виконання досліду, хв	Вага зразка, г		Зношування, г	Середнє зношування, г	Коефіцієнт тертя		Середній коефіцієнт тертя	
			до досліду	після досліду			на початку	в кінці	на початку	в кінці
Марка присадки: ПІ-01. Утворення плівок не спостерігалось										
1	10	40	5,44535	5,4451	0,00025	0,00038	0,05	0,03	0,043	0,03
2			5,4451	5,44485	0,00025		0,04	0,03		
3			5,44485	5,4442	0,00065		0,04	0,03		
Марка присадки: ПІ-02. Утворення плівок спостерігалось										
1	10	40	5,444	5,44105	0,00295	0,00177	0,06	0,04	0,047	0,037
2			5,44105	5,4394	0,00165		0,04	0,03		
3			5,4394	5,4387	0,0007		0,04	0,04		
Марка присадки: ПІ-03. Утворення плівок не спостерігалось										
1	10	40	5,4385	5,43345	0,00505	0,00175	0,05	0,04	0,03	0,027
2			5,43345	5,43335	0,00010		0,02	0,02		
3			5,43335	5,43325	0,00010		0,02	0,02		
Марка мастила: Олива індустріальна І-40А. Утворення плівок не спостерігалось										
1	10	40	5,49435	5,4924	0,0039	0,00387	0,06	0,05	0,05	0,06
2			5,4924	5,4912	0,0024					
3			5,4912	5,4859	0,0053					

Як видно з таблиці 4.9 та рисунку 4.14, середнє зношування для чистого масла І-40А в 2–10 разів більше, ніж при наявності в ньому лише 0,1 % маси запропонованих нами присадок.

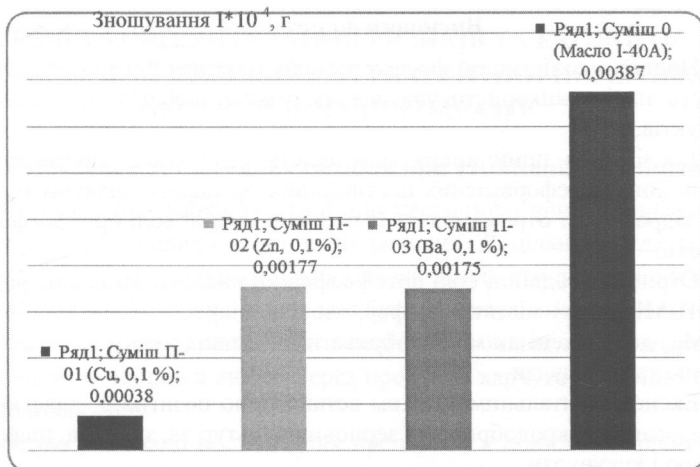


Рисунок 4.14 – Середнє зношування (г) з різним катіоном металу для пари тертя бронза–сталь.

Таблиця 4.10 – Результати досліджень органічних фосфорвмісних присадок до оливи індустріальної І-40А

Шифр	Формула діючої речовини	концентрація, % мас	Зношування І, г		
			І*10 ⁻⁴	І/ І0	І0 І
П-01	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O}-\text{P}(\text{S})_2 \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}(\text{S})_2 \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}(\text{S})_2 \end{array}$	0.1	3,83	0,10	10,08696
П-02	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O}-\text{P}(\text{S})_2 \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}(\text{S})_2 \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}(\text{S})_2 \end{array}$	0.1	17,67	0,46	2,188679
П-03	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O}-\text{P}(\text{S})_2 \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}(\text{S})_2 \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}(\text{S})_2 \end{array}$	0.1	17,50	0,45	2,209524

Як видно з таблиці 4.10, для пари тертя бронза-сталь найкращі результати у присадки, що містить катіони міді.

Проаналізувавши отримані дані, приходимо до висновку, що синтезовані дітіофосфати становлять цінність для використання в якості присадних матеріалів.

4.2.2 Кількісне дослідження присадних матеріалів

Важливим етапом дослідження діалкілдітіофосфатів є визначення їх кількісних характеристик.

Дослідження проводилися на ПП «Плазмотек» на плазмовому спектрометрі JY38.

Експериментальні дані є близькими до теоретичних, тому підтверджують правильність теоретичних розрахунків.

Висновки до розділу 4

Подвійні солі амоній фосфат металів є безпечними продуктами і можуть навіть використовуватися як хімічні добавки до харчових продуктів.

Досліджено принципову можливість реагентної переробки некондиційних фосфорвмісних пестицидних препаратів шляхом їх лужного гідролізу та отримання на їх основі подвійні солі ортофосфорної кислоти.

Отримані подвійні солі ортофосфорної кислоти загальної формули NH_4MPO_4 , які містять фосфор, азот та мікроелементи Zn, Fe, Co, Cu, Mg, досліджені як мікродобрива на злакових культурах пшениці, ячменю та кукурудзи.

Експериментальним шляхом встановлено позитивні властивості синтезованих мікродобрив для зернових культур та, зокрема, пшениці, ячменю і кукурудзи.

Запропоновано метод переробки фосфорвмісного пестицидного препарату Диметоат з діючою речовиною Диметоат до вторинного продукту присадки для індустриальних мастил ДФ-11М. Синтезована присадка має відмінні властивості протидії зношуванню поверхонь.

Досліджені триботехнічні характеристики синтезованої присадки ДФ-11 за допомогою чотирикулькової установки тертя та встановлено її протизношувальні властивості.

На основі синтезованої з пестициду Диметоат присадки ДФ-11 приготовлено мастильні композиції різної концентрації і експериментально встановлено оптимальну концентрацію на рівні 1 %.

Досліджено триботехнічні характеристики синтезованої присадки ДФ-11 на машині тертя типу СМЦ-2 з парами тертя «колодка–ролик» та встановлено її протизношувальні властивості. Оптимальні дані показала присадка з катіоном міді. Наявність позитивних результатів триботехнічних характеристик тертя присадних матеріалів, що синтезовані з некондиційного пестициду Диметоат, засвідчує принципову можливість синтезу присадок з великої кількості непридатних фосфорвмісних пестицидів, накопичених на складах України.

РОЗДІЛ 5 ОБҐРУНТУВАННЯ РИЗИКІВ ТА ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНОЇ ДОЦІЛЬНОСТІ РЕАГЕНТНОЇ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ

5.1 Розрахунок техногенних ризиків при утилізації пестицидів

В процесі переробки та утилізації пестицидів виникає проблема оцінки ризиків вихідних та кінцевих речовин. Доцільним буде такий процес переробки, ризики кінцевих сполук якого нижчі за ризики первинних сполук. Причому різниця має бути максимально великою.

Пестицидні препарати чинять негативний вплив на навколишнє середовище та здоров'я людей через продукти харчування, водні системи та атмосферу.

Метою утилізації пестицидних препаратів є пониження рівня токсичності. Як спосіб порівняння первинних та кінцевих сполук, можна використовувати їх ймовірні ризики.

Фосфорвмісні пестицидні препарати становлять значну групу ризиків для довкілля, основні з яких це: ризик захворювання на рак, ризик для довкілля (екотокс) та ризик виникнення аварії на об'єктах зберігання та переробки.

Розрахунок цих видів ризиків для вихідних та кінцевих сполук утилізації покаже доцільність проведення процесу переробки.

Окрім ризиків, важливим показником доцільності є розрахунок економічної складової, що містить збитки від поширення пестицидів у довкіллі та можливі переваги використання вторинних продуктів.

Нами було проведено детоксикацію ПП Диметоат шляхом його лужного гідролізу, за рівняннями (2.1)–(2.6). Згідно з наведеними схемами в препаративну форму ПП Бі-58 та Золон входили складові, що наведено в таблиці 2.7.

При повному гідролізі фосфорвмісних пестицидних препаратів Диметоат та Золон кінцевими продуктами є солі натрію Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , Na_2S , NH_3CH_3 та $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Ризики від деяких ФОСів та їх метаболітів для довкілля. Оцінку потенційного ризику використання фосфорвмісних пестицидів та вторинних сполук для екосистем та біоценозів було проведено за методикою [125, 126], яка передбачає визначення показника екотоксикологічної небезпечності екотоксу (Е) при врахуванні норм витрат (N), персистентності (P) та ЛД₅₀ при пероральному надходженні речовини в організм білих шурів. За одиницю екотоксу прийнято екоток-

сикологічну небезпечність ДДТ при нормі витрат 1 кг/га, персистентності – 312 тижнів і LD_{50} – 300 мг/кг. Екотокс дозволяє порівняти екотоксичність досліджуваної речовини з екотоксичністю ДДТ і відповідно оцінити відносну небезпеку забруднення навколишнього середовища цією речовиною.

Розрахунок здійснювався за формулою

$$E = \frac{P \times N}{LD_{50}}, \quad (5.1)$$

де P – період напівзникнення речовини з навколишнього середовища, тижні; N – середня норма витрати препарату, кг/га; LD_{50} – середня смертельна доза при пероральному надходженні в організм щурів, мг/кг. Дані розрахунків занесено в таблиці 5.1, 5.2 та графічно показано на рисунку 5.1.

При розрахунку екотоксичності для розчинників використовувалась норма витрати така ж, як і для відповідних пестицидів, оскільки вони розпилюються сумісно.

Для метиламіну наведено період напіврозпаду 22 години, оскільки за даними [127] в навколишньому середовищі відбувається його перетворення під дією рослин.

Для аніліну період напіврозпаду у ґрунті склав 4 дні. За допомогою мікроорганізмів у ґрунті може відбуватися його деградація до CO_2 протягом 10 днів, що було продемонстровано в лабораторії, за допомогою різних ізольованих ґрунтових мікроорганізмів. Анілін, пов'язаний з гуміновими речовинами в ґрунті, піддається окисленню. Фотодеградація аніліну на поверхні ґрунту також вважається екологічно важливим процесом його видалення. Поєднання цих процесів, в кінцевому підсумку приводить до деградації аніліну до CO_2 . Середній період напіврозпаду для мінералізації аніліну в CO_2 оцінюється в 4 дні [128].

При розпаді пестицидів у ґрунті проходять процеси аналогічні до процесу гідролізу (метаболізм у живих клітинах) з утворенням таких самих кінцевих неорганічних солей та сполук. Відповідно, токсичність пестицидів у навколишньому середовищі після їх розпаду змінюється токсичністю вторинних продуктів. Тому, це є ще одним підтвердженням доцільності реагентного знешкодження пестицидів.

Таблиця 5.1 – Токсикологічні властивості вихідних продуктів

Сполука	ЛД ₅₀ , мг/кг	Персистент- ність (P), тижні	Клас небезпе- ки	Фрази ризику**	Екологічна небезпека (E), екотокс
1. Диметоат	245	1,01	II	Xn: R21/22	$4,94 \times 10^{-3}$
1.1. Ксилол	4300	52	III	R10, R20/21, R38	$1,70 \times 10^{-3}$
1.2. Циклогексанол	1400	52	III	R22	$5,39 \times 10^{-2}$
2. Фозолон	120	4,28	II	T: R25, Xn: R20/21, Xi: R43, N: R50, R53	$3,74 \times 10^{-2}$
2.1 Ацетон	3000	52	III	R11, Xi: R36	$3,38 \times 10^{-2}$
Σ E (вих) (сумарне значення екотоксу)					$13,17 \times 10^{-2}$

Таблиця 5.2 – Токсикологічні характеристики отриманих вторинних продуктів

Сполука	ЛД ₅₀ , мг/кг	Персистентність (P), тижні	Клас небезпеки	Фрази ризику**	Екологічна небезпека (E), екотокс
3 Na ₃ PO ₃	6500	2,02	III	відсутні	$3,26 \times 10^{-4}$
4 Na ₂ CO ₃	4090	0,14	III	Xi: R36	$3,58 \times 10^{-5}$
C ₂ H ₅ OH	8300	0,21	III	R11	$8,85 \times 10^{-6}$
CH ₃ OH	5000	0,28	III	R11, R23/24/25, R39/23/24/25	$5,88 \times 10^{-5}$
5 Na ₂ S	5000	4	III	відсутні	$8,4 \times 10^{-4}$
6.NH ₃ CH ₃	200	0,13	II	R11, 68/20/21/22, 20/21/22	$7,8 \times 10^{-4}$
7. C ₆ H ₅ NH ₂	440	0,57	II	Carc. Cat. 3: R40 Muta. Cat. 3: R68 T: 23/24/25- 48/23/24/25 Xi: R41, R43 N: R50	$1,36 \times 10^{-3}$
Σ E(кін)(сумарне значення екотоксу)					$3,408 \times 10^{-3}$

Примітки: Xn – шкідливість, T – токсичність, Xi – Подразнення, N – небезпечність для навколишнього середовища, Carc. Cat – канцерогенність, Muta. Cat. – мутагенність.

*Норма витрати(N) для ПП Диметоат та Золон розраховувалась за значення 3 кг/га.

**Фрази ризику (англ. Risk Statements) – стандартні фактори ризику при поводженні з небезпечними речовинами, встановлені в додатку III директиви 67/548/ЕЕС Європейського союзу та перевидано у Директиву 2001/59/ЕС [129]. Зазвичай, фрази ризику пишуться на упаковці пестициду та всіх інших небезпечних та шкідливих речовин.

Як видно з таблиць 5.1 та 5.2, відносна сумарна екологічна токсичність початкових та кінцевих сполук відрізняється майже на 2 порядки.

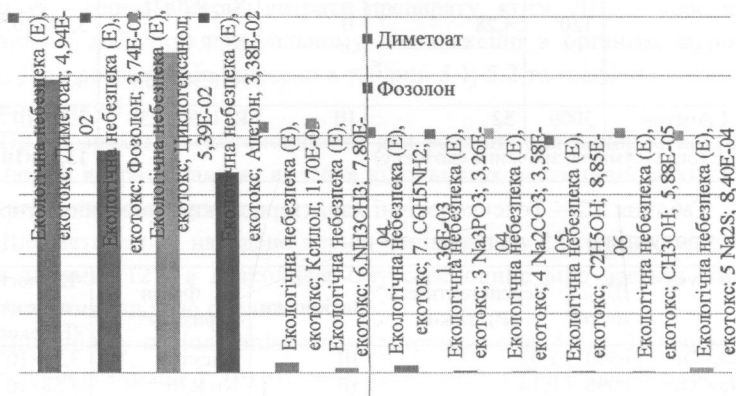


Рисунок 5.1 – Стопццева діаграма відносної екологічної небезпеки початкових та кінцевих сполук

$$\Delta E_1 = \sum E(\text{вих}) - \sum E(\text{кін}) = 12,82 \times 10^{-2}.$$

Значення ΔE_1 характеризує зменшення екологічної токсичності у відносних одиницях екотоксу.

$$\Delta E_2 = \frac{\Delta E}{E(\text{вих})} \times 100\% = 97,45\%.$$

Значення ΔE_2 характеризує зменшення екологічної токсичності відповідно до сумарного значення токсичності пестицидних препаратів Диметоат та Золон.

До даних таблиці 5.2 не входять показники токсичності розчинників, які використовуються для ПП Диметоат та Золон, оскільки вони в процесі гідролізу відділяються від реакційної маси шляхом ректифікації. Після відділення розчинники технічної чистоти можуть бути використані в інших промислових процесах, з чого отримується відповідна економічна вигода.

При цьому вартість 1 літра технічного ксилолу складає в середньому 8–9 грн, для циклогексанолу і ацетону – відповідно 15 і 18 грн. За рахунок відносно високої вартості цих розчинників зростає доцільність використання реагентних методів переробки пестицидних препаратів.

5.2 Розрахунок еколого-економічної доцільності реагентної переробки фосфорвмісних пестицидних препаратів

Відповідно до законодавства України пестициди повинні перероблятися в місцях їх виробництва. Але більшість пестицидів виробляється за кордоном, зокрема, у Німеччині та Росії, тому законодавством їх переробка не передбачена.

На сучасному етапі проблему пестицидів в Україні вирішують шляхом вивезення їх для знешкодження, зокрема, до Польщі, Франції, Німеччини та Великобританії. Проте якість виконання цих робіт може піддаватись сумнівам, оскільки часто вони зникають не добравшись до місця призначення і знаходяться в покинутих шахтах або біля лісосмуг та автошляхів [130]. Причому на вивіз витрачаються значні суми, яких достатньо для переробки власними силами. Тому цю проблему необхідно вирішувати на державному рівні власними силами під наглядом громадськості з дотриманням всіх необхідних норм.

Важливою задачею є визначення економічної доцільності процесу переробки пестицидів на прикладі ПП Диметоат (Бі-58, перфектрон, рогор, роксидон, фостіон ММ, фосфамід, хематоат, цигон), з використанням методу лужного гідролізу, та оцінка орієнтовних показників грошових витрат та прибутків.

5.2.1 Доходи від переробки пестицидів класу ФОС

Дохід від підприємницької діяльності переробки 1 т ПП Диметоат можна розрахувати за наступним рівнянням:

$$D_r = V_p - C_{об}, \quad (5.2)$$

де V_p – виручка від реалізації вторинних продуктів на ринку; $C_{об}$ – затрати при переробці, які розраховуються за наступним рівнянням:

$$C_{об} = C + E + П + А + Страх + Шк + Оренда + Т, \quad (5.3)$$

де C – вартість всієї сировини необхідної для переробки (реагенти); E – енергетичні затрати при переробці, включають енергію на підігрів,

енергію на перемішування, ректифікацію; П – заробітна плата робітникам; А – відрахування на амортизацію обладнання, яке може входити до орендної плати; Страх – відрахування на страхування (близько 3 % від вартості затрат); Шк – виплати робітникам за шкідливість; Оренда – відрахування на оренду приміщень та обладнання; Т – транспортування.

В рівнянні (5.3) незмінними є лише показники С, Е, П, а решта затрат є динамічними та змінюються в залежності від безпосереднього вибраного підприємства для переробки.

5.2.2 Витрати на переробку ПП

У вартість сировини необхідної на утилізацію 1 т ПП Диметоат входить вартість каустичної соди з масою 71,74 кг при переробці 1:1 та 645,74 кг при переробці 1:9. Ринкова вартість 1 тонни каустичної соди близько 5000 грн. Відповідно – вартість каустичної соди при переробці 1:1 складає 358,7 грн, а при переробці 1:9 складає 3228,7 грн.

У вартість сировини також входить вартість реагентів для утворення вторинних компонентів. Для переробки з отриманням присадки ДФ-11М необхідний оксид цинку масою 72,9 кг, що при ринковій ціні 25 грн/кг буде коштувати 1824,37 грн.

У випадку переробки з отриманням подвійних мікродобрих необхідні додатково – рідкий аміак масою 63 кг, вартістю 21,3 грн/кг і суміш хлоридів металів Mg, Zn, Fe, Co, Mn вагою 171 кг, вартістю 4300 грн/тонну. Загалом, вартість додаткових реагентів для цього методу складає 1341,9 та 734 грн відповідно.

Також у вартість сировини входить вартість водопостачання та водовідведення. При середній вартості 1 куб. м для підприємств 12 грн та потребі при переробці 1:1 в об'ємі 300 л і при переробці 1:9 в об'ємі 2,5 куб. м., вартість відповідно складе 3,6 грн та 30 грн.

Енергетичні затрати при переробці можна розглядати як суму затрат на підігрів реакційної маси, перемішування та ректифікацію протягом 30 хв для переробки 1:1 та 3,5 год при схемі переробки 1:9. Собівартість 1 кВт станом на 12.03.2012 р. для підприємств складає 0,80 грн у м. Вінниця.

Кількість теплоти, що витрачається на нагрівання розраховується, як [131]:

$$Q = cm(t_2 - t_1), \text{ Дж} \quad (5.4)$$

де: c – питома теплоємність, m – маса речовини, що нагрівається, $t_2 - t_1$ – зміна температури.

Модифікована формула розрахунку витраченої енергії для процесу нагрівання наведена нижче:

$$P = \frac{cm80T}{\eta 36}, \text{ Вт/год} \quad (5.5)$$

де: c – питома теплоємність Дж/(кг·°C). Для Диметоат $c = 2095$ Дж/(кг·°C), c для суміші ксилол-циклогексанол – 1720 Дж/(кг·°C); T – час нагрівання, год; $\eta = 30$, відповідає середньому значенню ККД для процесів нагрівання.

Для реакційної маси значення питомої теплоємності було взято 4216 Дж/(кг·°C), що відповідає теплоємності води при 100 °C.

Для розрахунку енергії, витраченої на ректифікацію органічних розчинників, використовують формулу питомої теплоти випаровування [131]:

$$Q = mL, \text{ Дж} \quad (5.6)$$

де L – питома теплота випаровування. Для суміші ксилол-циклогексанол – складає 338,9 кДж/кг і знаходиться з табличних даних.

Модифіковану формулу розрахунку витраченої енергії на ректифікацію органічних розчинників наведено нижче:

$$P = \frac{mL}{36\eta}, \text{ Вт/год} \quad (5.7)$$

Порахувавши по вищезазначених формулах енергетичні затрати з врахуванням відомої вартості енергії для кожного методу отримаємо витрати на переробку наведені в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3 – Розрахункові дані енергетичних затрат на переробку пестициду Диметоат

№ п/п	Маса реакційної суміші, час затрачений на реакцію	Енергія, кВт/год	Вартість, грн
1	Гідроліз 1 до 1; 1,4 т, 1 год	436	349,6
2	Гідроліз 1 до 9; 4 т, 3,5 год	4372	3498
3	Ректифікація 530 л суміші ксилол-циклогексанол	166	132,2

Плата робітникам у Вінницькій області умовно складає 2338 грн/тону пестициду для двох працівників 5 тарифного розряду. Визначається за тарифною сіткою відповідно категорії працівника та затрат часу. Може змінюватись в залежності від регіону. При великих обсягах переробки ця цифра може значно зменшитися.

Загальні доходи від продажу вторинних продуктів на ринку при переробці 1:1 та отриманні, як вторинного продукту, присадки ДФ-11М, складає 180 грн/кг. Вартість вторинного продукту суміші подвійних солей при оптовій закупівлі складає 40 грн/кг. Максимально-

можливий вихід за схемою переробки 1:1 складає 340 кг, а при переробці 1:9–319 кг, що фінансово складає 61,200 тис. грн та 12,760 тис. грн відповідно.

Окрім вартості за присадку чи мікродобриво в обох випадках при ректифікації реакційної маси отримуються розчинники циклогексанол та ксилол об'ємом 480,4 л та 4,7 л. Ринкова оптова вартість технічного циклогексанолу складає одну грн/л, а ксилолу 8,5 грн/л. Загалом, оптова вартість розчинників після ректифікації складе 480 грн за циклогексан та 40 грн за ксилол, що в сумі складає 520 грн.

Підставивши загальні затрати від продажу вторинних продуктів на ринку та затрати при переробці у рівняння (5.2), отримаємо дані, наведені у таблиці 5.4:

Таблиця 5.4 – Сумарні прибутки переробки ПП Диметоат реагентними методами

Метод	Доходи від реалізації продукції, грн	Затрати на виробництво і переробку, грн	Прибуток без податків, грн
Гідроліз 1:1, з отриманням присадки ДФ11М	61720	4906,37	46526,96
Гідроліз 1:9, з отриманням мікродобрив	13280	11302,8	13280 – 2213,33 – – 11302,8 = = –236,13

Таким чином, навіть без врахування можливих інших затрат, метод гідролізу 1:9 є неприбутковим, а затратним. Але, при врахуванні можливої екологічної вигоди від переробки (наприклад, внаслідок відсутності штрафів екологічного характеру), він, все ж, може бути доцільним для підприємства.

5.2.3 Економічна ефективність переробки ПП

Ефект може вимірюватися в матеріальному, соціальному, грошовому та інших визначеннях. У випадку, коли результати отримують грошову оцінку, то мова йде про економічний ефект.

Економічний ефект – виражений у вартісній формі результат будь-яких дій. Коли зміни стосуються природоохоронної сфери, тоді це еколого-економічний ефект:

$$E_{\tau} = P_{\tau} - D_{\tau}, \quad (5.8)$$

де P_{τ} – вартісна оцінка результату, а D_{τ} – вартісна оцінка затрат.

За формулою (5.8) можна оцінити ефективність та доцільність проведення переробки пестицидів з врахуванням соціального аспекту.

Коефіцієнт ефективності E_p розраховується за такою формулою [132]:

$$E_p = \frac{P_r}{C_{\text{об}}} \quad (5.9)$$

Термін окупності інвестицій

$$T_p = \frac{1}{E_p} \quad (5.10)$$

Результати розрахунку представлених вище показників наведено в таблиці 5.5.

Таблиця 5.5 – Економічні показники переробки пестицидів

Показник	Позначення	Значення	
		Метод 1:9	Метод 1:1
Виручка від реалізації, грн	B_p	13280	61720
Податок на додатну вартість, грн	ПДВ	2213,33	10286,67
Податок на прибуток, грн	Н	49,588	9770,66
Об'єм інвестицій на обладнання та матеріали, грн	$C_{\text{об}}$	11302,8	4906,37
Вартісна оцінка результату, грн	P_r	13280	61720
Вартісна оцінка затрат, грн	D_r	$11302,8 + 2213,33 + 49,588 = 13564,918$	$4906,37 + 10286,67 + 9770,66 = 24963,7$
Економічний ефект, грн	E_r	$13280 - 13564,918 = -284,918$	$61720 - 24963,7 = 36756,3$
Коефіцієнт ефективності	E_p	$-236,13 / 11302,8 = -0,02$	$46526,96 / 4906,37 = 9,48$
Термін окупності інвестицій	T_p	- 50	0,105

Вартісна оцінка результату (P_r) дорівнює шкоді від забруднення земель, повітря, вод, ґрунтам, впливу на здоров'я людей, що можна уникнути. Немає економічного механізму розрахунку, оскільки важко оцінити здоров'я людей та вплив на нього безпосередньо вибраної групи пестицидів.

Як видно із таблиці 5.5, варіант переробки пестицидів за методом гідролізу 1:9, з отриманням мікродобрив є в умовах системи оподаткування України економічно не вигідним (від'ємність прибутку означає, що цей метод є збитковим). Проте він може застосовуватися лише

за умов, коли підприємству-переробнику будуть надаватися податкові пільги, а економічно вигідний цей метод може бути лише за умови врахування штрафів екологічного характеру для підприємства за забруднення довкілля.

Натомість, варіант переробки пестицидів за методом гідролізу 1:1, з отриманням присадки ДФ-11М є економічно вигідним в умовах оподаткування України. Більш того, його економічні характеристики є настільки економічно вигідними (коефіцієнт ефективності 9,48 та термін окупності в межах 1 місяця і 10 днів), що отримати інвестиції для здійснення цього варіанта не буде складати серйозних проблем (навіть за існуючою сьогодні кредитною ставкою).

Підвищити економічні характеристики методу гідролізу 1:9, з отриманням мікродобрих можна за умови суттєвого зменшення собівартості переробки. Цього буде достатньо, щоб цей метод гідролізу перейшов до розряду економічно вигідних. Але рівень його ефективності буде, все ж, занадто малим для того, щоб його широко застосовувати в умовах податкового поля сучасної України.

Висновки до розділу 5

Розглянуто варіанти переробки пестициду Диметоат. Виділено два найбільш технологічно ефективних методи переробки. Досліджено економічну ефективність кожного із методів. Показано, що метод гідролізу 1:9 з отриманням мікродобрих є економічно невигідним в умовах податкового поля України. Цей метод може бути використаний лише за умови врахування штрафів екологічного характеру (які будуть вищими за втрати підприємства на переробку). Натомість, метод гідролізу 1:1 з отриманням присадки ДФ-11М має достатньо високі економічні показники і зумовлює значну економічну ефективність. Внаслідок цього він може застосовуватися в якості інвестиційного проекту навіть за умов високого рівня кредитної ставки.

Результатом переробки некондиційних фосфорвмісних пестицидних препаратів шляхом лужного гідролізу є неорганічні солі та деякі аміни, які більш безпечні для довкілля і можуть знайти використання в якості вторинних продуктів.

Методика оцінювання екотоксичності, запропонована М.М. Мельниковим, і удосконалена нами, може вдало використовуватися для пестицидних препаратів класу ФОС та їх метаболітів.

Отже, метод лужного гідролізу при переробці фосфорвмісних пестицидних препаратів Диметоат та Золон зменшує екотоксичність на 97 % і може використовуватись для зниження екологічної небезпеки інших ФОС.

ВИСНОВКИ

У монографії отримані нові науково-обґрунтовані результати, що комплексно розв'язують актуальне науково-практичне завдання екологічної безпеки: переробка небезпечних фосфорвмісних пестицидних препаратів та відновлення забруднених ними земель, що дає змогу отримати корисні для практики екологічно безпечні вторинні продукти та зменшити техногенне навантаження на навколишнє середовище.

Здійснено аналіз методів, засобів та технологічних схем переробки ПП, рекультивації та ремедіації земель навколо складів та сховищ, а також впливу ПП на живі системи і встановлено параметри негативного впливу залишків пестицидів та забруднених земель на стан довкілля і здоров'я людей.

Досліджено процес реагентної переробки фосфорвмісних пестицидних препаратів Диметоат та Фозолон, як типових представників ПП класу ФОС. Отримано оптимальні технологічні параметри та запропоновано універсальну модель переробки некондиційних ФП комплексно, коли немає можливості здійснювати їхню ідентифікацію. Встановлено, що отримання проміжних сполук при такій переробці є ускладненим, а тому для проведення комплексної переробки ФП доцільно проводити повний лужний гідроліз.

Здійснено дослідження вмісту пестицидів у пробах ґрунту та води на території поблизу хімсховища с. Вінницькі Хутори та визначено двовекторний і експоненційний характер поширення пестицидів, причому перевищення ГДК виявлено до глибини 6 метрів, а також на відстань 50 метрів від складу.

Проаналізовано та досліджено існуючі способи рекультивації та ремедіації територій, забруднених пестицидами, та встановлено оптимальні способи біологічної рекультивації з використанням багаторічних трав. В результаті проведення біорекультиваційних робіт досягаються також позитивні екологічні, економічні та соціальні ефекти.

Досліджено можливість та перспективи вторинного використання продуктів переробки фосфорвмісних пестицидів з урахуванням екологічної безпечності для довкілля і людей та обґрунтовано доцільність їхнього використання у промисловості та сільському господарстві.

Отримано присадки до індустриальних мастил та досліджено їхні триботехнічні характеристики за допомогою чотирикулькової установки тертя і встановлено їхні протизношувальні властивості. Синтезована присадка ДФ-11М має відмінні властивості протидії зношуванню поверхонь, що підтверджує можливість використання вторинних продуктів переробки фосфорвмісних ПП в промисловості.

З вторинних продуктів переробки фосфорвмісних пестицидів отримано подвійні солі ортофосфорної кислоти загальної формули NH_4MPO_4 , які містять фосфор, азот та мікроелементи Zn, Fe, Co, Cu, Mg і можуть бути використані як мікродобрива для злакових культур пшениці, ячменю, кукурудзи та ін.

Оцінено техногенний ризик екологічно безпечної переробки фосфорвмісних пестицидних препаратів на прикладі Диметоат та Фозолон і обґрунтовано його кардинальне зменшення для довкілля на 97 %.

Оцінено еколого-економічні показники переробки пестицидів з отриманням присадних матеріалів та мікродобрив і розраховано економічний ефект для кожної з технологічних схем. При отриманні присадних матеріалів економічний ефект складає 36 тис. грн. на 1 тону, а при отриманні мікродобрив складає 300 грн на 1 тону пестициду.

Розроблені практичні рекомендації щодо суттєвого зменшення ризиків від зберігання ПП дозволяють здійснювати природоохоронні заходи переробки пестицидів та відновлення забруднених ними земель, а запропонована концепція поводження з непридатними пестицидними препаратами та складами їх зберігання дозволяє остаточно вирішити проблему пестицидів у нашій державі.

Результати дослідження впроваджено в Державному управлінні охорони навколишнього середовища та Держекоінспекції Вінницької області, що дозволяє збільшити ефективність організаційних заходів з інтегрованого управління та поводження з відходами, зокрема у Подільському регіоні.

ЛІТЕРАТУРА

1. Національна доповідь про стан навколишнього середовища в Україні у 2010 році – К. :Центр екологічної освіти та інформації, 2011. – 254 с.
2. R. Carson Silent Spring /Rachel Carson – NY, USA : Houghton Mifflin Company, 1962. – 152 p.
3. Качинський А. Б. Антропогенні навантаження та екологічна безпека в системі «Пестициди – навколишнє середовище – здоров'я населення на основі аналізу ризику» / А. Б. Качинський. – К.,1994. – 30 с. – (Препринт / Національний Інститут стратегічних досліджень; № 26).
4. Качинський А. Б. Екологічна безпека України: системний аналіз перспектив покращення /А. Б. Качинський. – К. : НІСД, 2001. – 312 с.
5. Тхор І. І. Реагентна переробка та раціональне використання екологічно небезпечних сірковмісних пестицидних препаратів : автореф. дис. канд. техн. наук : спец. 21.06.01 / Тхор Ірина Іванівна: Нац. техн. ун-т України «Київ. політехн. ін.-т». – К., 2008. – 18 с.
6. Гайдидей О. В. Комплексная переработка экологически опасных хлорсодержащих пестицидных препаратов : дис. канд. техн. наук : 21.06.01 / Ольга Владиславовна Гайдидей. – Днепропетровск, 2003. – 202 с.
7. Ранський А. П. Хлорвмісні органічні пестицидні препарати як об'єкти реагентного знешкодження / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2009. – № 5 – С. 20–25.
8. Westcott N. D. Terbufos residues in wheat and barley/ Westcott N. D. // J. Environm. Science and Health – 1988. – № 323. – P. 317–330.
9. Мельников Н. Н. Сравнительная экотоксикологическая опасность некоторых инсектицидов – производных фосфорных кислот, карбаминовой кислоты и синтетических пиретроидов / Н. Н. Мельников, С. Р. Белан // «Агрохимия» : ежегодник – М. : Наука – 1997. – № 1 – С. 70–72.
10. Marer P. J. The Safe and Effective Use of Pesticides / Patrick J. Marer – California, USA : University of California, 2000 – 343 p.

11. O'Brien N. Registration Requirements for Adjuvant Products. Pest Management Regulatory / Niall O'Brien // Health Canada. 1993. – № 3. – Р. 93–15.

12. Закон України «Про пестициди і агрохімікати» за станом на 2 березня 1995 р. // Верховна рада України – К. : Відомості Верховної Ради України, 1995. – № 14. – 91 с.

13. Мельников Н. Н. Химические средства защиты растений (пестициды). Справочник / Н. Н. Мельников, К. В. Новожилов, Т. Н. Пылова – М. : Химия, 1980. – 288 с.

14. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение. / Н. Н. Мельников – М. : Химия. 1987. – 712 с.

15. Худoley В. Ю. Стратегия нефтепродуктообеспечения Украины как составляющая ее энергетической безопасности / Худoley В. Ю. – К. : Вестник МНТУ, 2011 – С. 142–150.

16. Семиноженко В. П. Промышленные отходы: проблемы и пути решения / В. П. Семиноженко, Д. В. Сталинский, А. М. Касимов – Харьков : Индустрия, 2011. – 509 с.

17. Богушевская К. К. Термические методы обезвреживания отходов/ К. К. Богушевская, Г. П. Беспаятный. – Л. : Химия, 1975. – 176 с.

18. Ранский А. П. Комплексный подход к переработке и утилизации отходов различных промышленных предприятий / А. П. Ранский // Металлургическая и горнодобывающая промышленность. – 1999. – № 2. – С. 95–97.

19. Утилізація хлорвмісних пестицидних препаратів / [А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, М. В. Євсєєва, Т. М. Авдієнко]. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – № 6. – С. 121–124.

20. Пат. 48144 Україна, МПК9 В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних алкілкарбонових кислот / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, М. В. Євсєєва – № u200909019 ; заяв. 31.08.09 ; опубл. 10.03.10, Бюл. № 5.

21. Пат. 48145 Україна, МПК9 В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних арилкарбонових кислот / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, С. П. Прокопчук, заявник і власник патенту ВНТУ. – № u200909020 ; заяв. 31.08.09 ; опубл. 10.03.10, Бюл. № 5.

22. Пат. 48146 Україна, МПК9 В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних піридилкарбонових кислот / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, О. В. Резніченко, С. В. Пелішенко, заявник і власник патенту ВНТУ. – № u200909023 ; заяв. 31.08.09; опубл. 10.03.10, Бюл. № 5.

23. Пат. 25367 Україна, МПК6 В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти / А. П. Ранський, М. П. Сухий, О. В. Гайдідей, заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. – № 96010263 ; заявл. 23.01.96 ; опубл. 25.12.98, Бюл. № 6. – 4 с.

24. Пат. 47065 Україна, МПК9 В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних α -арил-(гетарил) оцтової кислоти / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, Н. С. Звездецька – № u200909021; заяв. 31.08.09 ; опубл. 11.01.10, Бюл. № 1.

25. Пат. 34805 Україна, МПК6 В09В 3/00. Спосіб переробки високо-токсичних речовин / А. П. Ранський, О. Г. Панасюк, Л. Н. Шебітченко, О. В. Побірченко, С. Р. Бойко, М. П. Сухий, заявник і власник патенту УДХТУ. – № 99073882 ; заяв. 08.07.99 ; опубл. 15.03.2001, Бюл. № 2. – 4 с.

26. Пат. 22286 Україна, МПК6 С10М 105/00. Мастильна композиція / І. Г. Плошенко, О. В. Побірченко, А. П. Ранський, О. Б. Моносов, О. Г. Панасюк, заявник і власник патенту УДХТУ. – № 97052474 ; заяв. 28.05.97 ; опубл. 03.02.98, Бюл. № 3. – 3 с.

27. Пат. 52311 Україна, МПК6 С23С 22/02. Спосіб фінішної обробки металевих поверхонь деталей машин та механізмів / І. Г. Плошенко, О. А. Митрохін, А. П. Ранський, О. В. Гайдідей, О. Г. Панасюк, заявник і власник патенту УДХТУ. – № 2002042740 ; заяв. 05.04.02 ; опубл. 16.12.2002, Бюл. № 12. – 3 с.

28. Пат. 76472 Україна, МПК6 В09В 3/00. Спосіб переробки багатокomпонентних пестицидних препаратів / А. П. Ранський, О. Г. Панасюк, М. В. Бурмістр, В. В. Лук'яненко, Л. Н. Шебітченко, О. В. Сандомирський, заявник і власник патенту УДХТУ. – № 2004010038 ; заяв. 08.01.04 ; опубл. 15.08.2006, Бюл. № 8. – 3 с.

29. Утилизация пестицида ТХАН методом декарбоксилирования / [О. В. Побирченко, А. П. Ранский, М. П. Сухой, Л. Н. Тютюнник] // Химическая промышленность. – 1998. – Вып. 2. – С. 60–62.

30. Тхор І. І. Технологічні схеми реагентної переробки пестицидного препарату «Фентіурам» та його деривату тетраметилтіурамдисульфід / І. І. Тхор, В. Г. Петрук, А. П. Ранський // Вісник національного універси-

тету «Львівська політехніка» : серія Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – С 204–209.

31. Одночасне хроматографічне визначення діючих речовин пестициду Фентіурам / [О. К. Вяткін, А. П. Ранський, О. В. Сандомирський та ін.] // Вопросы химии и хим. технологи. – 2008. – № 1. – С. 17–18.

32. 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.

33. 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.

34. Ранский А. П. Хроматографический анализ вторичных растворов регенерации пестицидов Атразин и Зеазин-50 / А. П. Ранский, А. В. Сандомирский, О. В. Гайдидей // Вопросы химии и хим. технологии, 2003. – № 4. – С. 50–53.

35. Ранский А. П. Хроматографический контроль тетраметилтиурамдисульфида во вторичных растворах утилизации пестицида Тиурам / А. П. Ранский, А. В. Сандомирский, Т. Н. Авдиенко // Вопросы химии и хим. технологи. – 2004. – № 2. – С. 50–53.

36. Фотометричний контроль трихлорфеноляту міді у вторинних розчинах утилізації пестициду Фентіурам / [Т. М. Авдієнко, А. П. Ранський, А. В. Сандомирський та ін.] // Вопросы химии и хим. технологи, 2004. – № 2. – С. 50–53.

37. Утилізація пестициду Фентіурам. Хроматографічний метод контролю / [А. П. Ранський, О. В. Сандомирський, М. В. Кучук та ін.] // Хімічна промисловість України, 2004.– № 2. – С. 52–55.

38. Bolletti P. Determinazione gas cromatografica di residui organofosforati in farine / Bolletti P., Zanchi D. // Tech.molit, 2002. – V.53, No 1. – P. 16–20.

39. Mastovska K. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographie analysis and stability of multiclass pesticide residues // J. Chromatogr. A.. – 2004. – No 2. – P. 259–272.

40. Ren Liping. Определение следовых количеств пестицидов в природных водах методом газовой хроматографии с применением твердофазной экстракции / Ren Liping, Tian Qin. // J. China Agr.Univ., 2004. – V.9, No 2. – P. 93–96.

41. Moraes S. L. Multiresidue screening methods for determination of pesticides in tomatoes / Moraes S. L., Oliveira R. // J. Environ.Sci. and Health. B. – 2003. – V.38, No 5. – P. 605–615.

42. Кротова Л. Г. Тонкослойная хроматография. Определение остаточных количеств пестицидов и микротоксинов : методическое пособие / Кротова Л. Г., Лунев М. И. – 2-е изд. – М. : Агроконсалт, 2004. – 100 с.

43. Визначення метафосу у харчових продуктах рослинного походження/ [Бедзай А. О., Щербина О. І., Баланюк В. М., Щербина І. О.] // Збірник наукових праць Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. – 2009. – Вип № 3. – С. 104–112.

44. Мата І.М. Визначення диметоату методом тонкошарової хроматографії/ Мата І.М., Шарга Б. М. // Науковий вісник УжНУ. Серія «Хімія», 2010. – Вип 24. – С. 130–134.

45. Макачук Я. В. Определение остаточных количеств некоторых пестицидов в объектах окружающей среды методом ВЭЖХ/ Макачук Я. В. // ЭКОАНАЛИТИКА. – 2003. – С. 89.

46. Fujihira Takayoshi. Development of analytical method for the determination of pesticide residues in sugar. Determination of glyphosate in residual pesticides that are in the sugar, by HPLC with fluorescence detector / Fujihira Takayoshi, Shiraiwa Hirofumi // Japan:Res.Soc.Jap.Sugar Refin.Technol. – 2002. – No 50. – P. 49–52.

47. Hetherton C. L. A multi-residue screening method for the determination of 73 pesticides and metabolites in fruits and vegetables using high-performance liquid chromatography / Hetherton C. L., Sykes M. D., Fussel R. J. // Tandem massspectrometry. Rapid Commun. Mass Spectrom., 2004. – V. 18, No 20. – P. 2443–2450.

48. Greve P. A. Analytical Methods for Residues of Pesticides in Foodstuffs / Greve P. A. – Netherlands: Government Publishing Office, The Hague. – 1988. – Part I., 5 th edition. – P. 5–12.

49. Скрипник М. М. Препаративное выделение хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов и диоксинов из экстрактов биоты для определения методом газовой хромаографии, масс-спектрометрии / Скрипник М. М., Миколькин М.В // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т.1, № 2. – С. 152–158.

50. Stajnbaher D. Multi-residue method for determination of 90 pesticides in fruits and vegetables using solidphase extraction and gas chromatography –

mass spectrometry / Stajnbaher D., Zupancic – Kralj L. // J. Chromatogr. A. – 2003. – V.1015, No 2. – P. 185–198.

51. Moreira V. J. Fast screening determination of some ubiquitous pesticides with SPME in water sampler / Vaz Jorge Moreira, Komatsu Emu // Anal.Lett. – 2004. – V.37, No 7, – P. 1427–1436.

52. Schellin M. Determination of organophosphorus pesticides using membrane – assisted solvent extraction combined with large volume injection gas chromatography – mass spectrometric detection / Schellin M., Hauser B., Popp P. // J. Chromatogr. A. – 2004. – Vol 1040, No 2. – P. 251–258.

53. A. Francesco. Analysis of organophosphorus pesticides by gas chromatography – mass spectrometry with negative chemical ionization: a study on the ionization conditions / A. Francesco, C. Stella, L. Donatella // Anal.chem.acte. – 2002. – V.461, No 1. – P. 97–108.

54. Aguera A. One year routine application of a new method based on liquid chromatography-tandem mass-spectrometry to the analysis of 16 multiclass pesticides in vegetable samples / Aguera A., Lopez S., Fernandez-Alba A. R. // J. Chromatogr. A. – 2004. – V.1045, No.2. – P. 125–135.

55. R. M. Vineenzo Determination of organophosphorus pesticides residues in human tissues by capillary gas chromatography – negative chemical ionization mass spectrometry analysis/ R. M. Vineenzo, C. Luigi. // J. Chromatogr. B. – 2002. – V.780, No 2. – P. 431–441.

56. Bottomley P. Multi-residue determination of organochlorine, organophosphorus and synthetic pyrethroid pesticides in grain by gas-liquid and high-performance liquid chromatography / Bottomley P., Baker P. G. //Analyst. – 1984. – V.9. – P. 85–90.

57. Pesticide Analytical Manual. – Washington, D.C., USA: Food and Drug Administration. – 2011. – V. I. – P. 232.

58. R. Repetto Pesticides and the immune system: the public health risks / R. Repetto, S. S. Baliga // World resources institute. – 1996. – 109 p.

59. Pesticide Residues Monitoring in Sweden. – Sweden: Vår Föda., 1986. – Suppl.2. 38. – P. 79–136.

60. Cohort mortality and nested case-control study of lung cancer among structural pest control workers in Florida / [A. C. Pesatori, J. M. Sontag, J. H. Lubin, D. Consonni, A. Blair] – Florida, USA: Cancer causes and control. – 1994. – V.5. – P. 310–318.

61. S. Hardersen The Effects of Carbaryl Exposure of the Penultimate Larval Instars of *Xathocnemis Zealandica* on Emergence and Fluctuating Asymmetry / S. Hardersen, S. D. Wratten – Canterbury, New Zealand // *Eco-toxicology*, 1998 – V.7. – P. 297–304.

62. S. Shukla Assessment of Groundwater Vulnerability to Pesticide Contamination in Albemarle and Louisa Counties/ Shukla Sanjay. – J. Virginia Eco. Safety. – 1995. – P. 14–17.

63. Maybury B. R. Laboratory Manual for Pesticide Residues Analysis in Agricultural Products / Maybury B. R. // Food Production and Inspection Branch, Agriculture. – 1984. – 250 p.

64. 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.

65. Мельников Н. Н. К вопросу о загрязнении почвы хлорорганическими соединениями / Мельников Н. Н. // *Агрохимия : ежегодник* – М. : Наука, 1996. – Вып. 10. – С. 72–74.

66. Мельничук С. Д. Склади непридатних пестицидів – потенційне джерело забруднення продуктів харчування тваринного походження / [С. Д. Мельничук, В. Й. Лоханська, Ю. С. Баранов та ін.] / – К. : Науковий вісник НАУ – 2006. – № 102. – С. 217–223.

67. Геник Я. В. Еколого-біологічні основи відновлення ландшафтів, порушених звалищами та полігонами твердих побутових відходів / Я. В. Геник // *Науковий вісник НЛТУ України*, 2009. – Вип 19.2. С. 28–33.

68. Геник Я. В. Фітомеліорація та рекультивація як складники сталого розвитку територій / Я. В. Геник // *Вісник Національного лісотехнічного університету України*. – 2009 – № 1. – С. 8–12.

69. Юрченко А. І. Проблеми та засоби знешкодження залишків пестицидів на території складів агрохімікатів / А.І. Юрченко, А.І. Бреславець // *Збірник наукових праць Українського науково-дослідного інституту екологічних проблем*. – 2009. Режим доступу до матеріалу: <http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/Ponp/2009/index.html>

70. Заиченко А. И. Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов / А. И. Заиченко – М. : Норматив, 1980. – 46 с.

71. Manual of Pesticide Residue Analysis. Section Individual Pesticide Residue Analytical Methods // Deutsche Forschungsgemeinschaft. – 1987. – V. I. – P. 159.
72. Макачук Я. В. Определение остаточных количеств некоторых пестицидов в объектах окружающей среды методом ВЭЖХ/ Макачук Я. В. // ЭКОАНАЛИТИКА. – 2003. – С. 89.
73. Днепроvский А. С. Теоретические основы органической химии/ А. С. Днепроvский, Т. Н. Темникова – Л. : Химия, 1979. – 519 с.
74. Мага І.М. Визначення диметоату методом тонкошарової хроматографії / І.М. Мага, Б.М. Шагра – Ужгород : Хімія. – 2010. – С. 130–134.
75. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций / Беккер Г. пер. с немецкого д. х. н. В. П. Потапова. – М. : Мир, 1977. – 658 с.
76. Alan E. Comyns Encyclopedic dictionary of named processes in chemical technology / Alan E. Comyns – London, GB : Taylor & Francis Group, 2007. – 422 p.
77. FAO/WHO Pesticide residues in food – 1996 evaluations. Part II – Toxicological., Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues. – Geneva: World Health Organization, 1997. – 226 p.
78. Хадсон Р. Структуры и механизм реакций фосфорорганических соединений / Р. Хадсон – М. : Мир, 1967. – 358 с.
79. Картмелл Э. Валентность и строение молекул / Э. Картмелл, Г. Фоулс – М. : Химия, 1979. – 258 с.
80. Crystal structure of bis (0,0-neopentylene dithiophosphato) nikel (II) Ni [S2POCMe2CH2ChMeO]2 / [Bingham A. L., Drake J. E., Sarawatt K., and other] // Journal of chemical Crystallography, 2006. – V.2, No. 12. – P. 320–326.
81. Crystal and molecular structure of μ -oxobis [bis (dipropyldithiophosphato) oxomolybdenum (V)] / [Ratnani R., Bohra R., Srivastava G., Mahrorta R. C.] // Journal of Crystallographic and Spectroscopic Reseach, 1990. – V.20, No.6. – P. 541–544.
82. Беляков П. А. Моделирование спектров ЯМР и тнесение сигналов с помощью расчетов методом DFT/GIAO в режиме реального времени / П. А. Беляков, В. П. Анаников – М. : Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 5. – С. 765–771.

83. Кинетические, спектральные и квантово-химические исследования термических превращений перфторолефинов / [Ю. А. Колбанский, Ю. А. Борисов, Б. Ц. Гаррет и др.] – // Рос.хим. ж., 2003. – т. XLVII, № 2. – С. 3–12.

84. Гунько В. М. Квантово-химический анализ адсорбции и механизмов химических реакций на поверхности твердых тел / Гунько В. М. – К : Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2010. – Т. 1, № 1, – С. 5–18.

85. Ранський А.П. Повний лужний гідроліз некондиційного пестицидного препарату диметоат з отриманням екологічно безпечних продуктів/ А.П. Ранський, Р.В. Петрук // Вісник НАУ. – 2012. – №1. – С. 258–265.

86. Васюкова Г. Т. Екологія : підручник / Г. Т. Васюкова, О.І.Ярошева. – К. : Кондор, 2009. – 524 с.

87. Кавецький В. М. Екотоксична властивість пестицидів як функція фізико-хімічної будови їх молекул / В. М. Кавецький, Л. С. Крук, Л. І. Бублик // Агроекологія і біотехнологія– К. : УААН –1998. – В. 2. – С. 85–91.

88. Вплив технологій вирощування зернових культур на швидкість деструкції Базаграну в ґрунті в умовах Лісостепу / [В. М. Кавецький, Л. І. Моклячук, Л. Е. Піскунова, С. М. Каленська] // – К. : УААН. 2000. – Вип. 3. – С. 72–76.

89 . Каленська С. М. Трансформація пестицидів в агро-ценозах залежно від їх структурно-функціональної організації / С. М. Каленська, В. М. Кавецький, Л. Е. Піскунова // Збірник наукових праць Подільської Державної Аграрно-технічної академії–Кам'янець-Подільський : ПДАТУ. – 2001. – Вип. 9. – С. 171–177.

90. Гончаров А. И. Химическая технология, ч. 1. / А. И. Гончаров И. П. Середа – К. : Вища школа, 1979. – 288 с.

91. К вопросу об использовании фитотехнологий для ремедиации почв, загрязненных пестицидами / [Захарченко М. А., Рыжкова М. Н., Рыжкова И. А. и др.] // Коммунальное хозяйство городов. 2012. – Вип. 93. – С. 388–392.

92. Бурда Р. І. Мінливість популяцій галофільно-псамофільних видів *Gypsophila* L. в техногенних екотопах / Р. І. Бурда, В. М. Остапка, В. К. Тохтар – Донецьк: Б.В., 1997. – С. 34–39.

93. Патент № 11717 Україна, МПК6 A01B 79/00 Спосіб фіто закріплення поверхні хвостосховищ / А. Ю. Мазур, В. В. Кучерявський, В. М. Савонько ; заявник і власник патенту Криворізький ботанічний сад НАН України. – № u200504752; заяв. 20.05.2005 ; опубл. 16.01.2006, Бюл. № 1.

94. Волошин М. Д. Дослідження ефективності очищення забруднених ґрунтів за допомогою рослин / М. Д. Волошин, О. Г. Левицька // Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2011 – № 59 – С. 71–76.

95. Харкота А. И. Перспективные фитомелиоранты для рекультивации техногенных земель / Харкота А. И // Информационный листок Донецкого ДЦНТИ. –1992. – С. 89–92.

96. Землеробство з основами ґрунтознавства і агрохімії : підручник / Гудзь В. П., Лісовал А. П., Андрієнко В. О., Рибак М. Ф.; – 2-е вид., перевір. і доп. під ред. В. П. Гудзя. – К. : Центр учбової літератури. 2007. – 408 с.

97. Патент № 29767 Україна, МПК6 A01B 79/02 Спосіб рекультивції ґрунтів, забруднених нафтою та відходами бурового виробництва / Власюк Ф. С., Мамін Г. І., Стецків М. В. ; заявник і власник патенту Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського УААН. – № 97062621; заяв. 04.06.1997 ; опубл. 15.11.2000, Бюл. № 6. – 5 с.

98. Патент № 48142 Україна, МПК9 B09B 3/00 Спосіб рекультивції забруднених територій / Маланчук З. Р., Рокочинський А. М., Жомилук Р. В., Громаченко С. Ю. ; заявник і власник патенту НУВГП. – № u200909017 ; заяв. 31.08.2009 ; опубл. 10.03.2010, Бюл. № 5. – 2 с.

99. Патент № 2356931 Россия, МПК9 C09K 17/00 Сорбент-мелиорант для инактивации тяжелых металлов в почве / Щедрин, В.Н., Васильев С. М., Степанова Т. Г., Субботина М. А. ; заявитель и владелец патента ФГНУ «Российский научно-исследовательский институт проблем мелиорации». – № 2007130652/12 ; заяв. 10.08.2007 ; опубл. 10.08.2007. – 4 с.

100. Hixson A. C. Soil microorganisms: your underground assistant / Adam C. Hixson, Jerome B. Weber, Fred H. Yelverton, Wei Shi // GCM, 2007. – P. 84–90. Режим доступу до матеріалу <http://www.pinnacleturf.net/triterra/GCMArticleDEC2007/microorganisms.pdf>

101. Патент № 40471 Україна, МПК9 A01B 79/00 Спосіб фіторекультивуації відвалів вугільних шахт з використанням *Gypsophila scorzoniferifolia* ser. / Глухов О. З., Харкота Г. І., Агурова І. В. та ін. ; заявник і власник патенту Донецький ботанічний сад НАН України. – № u200813053 ; заяв. 10.11.2008 ; опубл. 10.04.2009, Бюл. № 7. – 16 с.

102. Использование микроорганизмов-деструкторов для биоремедиации почв, загрязненных фосфорорганическими соединениями / Г. А. Жариков, В. В. Капранов, Н. И. Киселева и др. – // Вестник защиты растений. – 2007 – № 3 – С. 68–69.

103. Ремедиация загрязненных органофосфонатами почв с помощью микробных биопрепаратов / [Свиридов В. А., Ермаков И. Т., Шушкова Т. В., Леонтьевский А. А.] // Наука и образования для целей биобезопасности. – 2008. – № 5 – С. 108–109.

104. Оценка фитопатогенных свойств микроорганизмов-деструкторов фосфорорганических соединений / [Василькова М. В., Пылаева Г. И., Синцов К. Н., Злобин А. А.] // Наука и образования для целей биобезопасности. – 2008 – № 5 – С. 23–24.

105. Патент № 16380 Україна, МПК9 E02B 11/00 Спосіб рекультивуації засоленних земель з високим вмістом органічних речовин / В. С. Дронь ; заявник і власник патенту В. С. Дронь – № u200512525 ; заяв. 26.12.2005 ; опубл. 15.08.2006, Бюл. № 8. – 1 с.

106. Хоп'як Н. А. Токсико-гігієнічна і екологічна оцінка комплексного екологічного сорбенту глауконіліту, модифікованого активним комплексом «Поліком» – біореагентом культури *Pseudomonas species-17* / Н. А. Хоп'як // Environment Health. – 2011. – № 3. – С. 48–53.

107. Банник Г. И. Основы технической мелиорации грунтов / Г. И. Банник – К. : Вища шк., 1972. – С. 81–105.

108. Бессонова Е. А. Экономическая оценка различных видов биологической рекультивации нарушенных земель / Бессонова Е. А. // Вестник ОРЕЛГАУ. – 2011. – С. 97–100.

109. Анспок П. И. Микроудобрения : справочник / П. И. Анспок. – 2-е изд., перер. и доп. – Л. : Агропромиздат, 1990. – 272 с.

110. Микроэлементы в окружающей среде / под ред. П. А. Власюка. – К. : Наукова думка, 1980. – 57 с.

111. Driver J. Struvite - its role in phosphorus recovery and recycling / J. Driver, W. Schipper // CEEP: SCOPE Newsletter. 2005. – n. 57 – P. 1–13. Режим доступу до матеріалу: www.ceep-phosphates.org

112. Shujun Zhang. Repeated use of $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ residues for ammonium removal by acid dipping: Environmental Engineering Institute / Shujun Zhang, Chonghua Yao, Xiaoxi Feng, Min Yang. – Shanghai : China, – 2004, V.170, Issue 1. – P. 27–32.

113. Хареба О. В. Вплив комплексного мікродобрива «міком» на врожайність та якість огірка за вирощування в плівкових теплицях / Хареба О. В. // Наукові доповіді НУБіП України. – К. : НУБіП. – 2011. – Вип. 2. – С. 124–130.

114. Добролюбский О. К. Микроэлементный состав почв юга Украины / О. К. Добролюбский, Д. Р. Кривокапин // Микроэлементы в окружающей среде – К. : Наук. думка. – 1980. – С. 52–54.

115. Mortvedt J. J. Needs for controlled availability micronutrient fertilizers / Mortvedt J. J. // J. Fertilizer Research. – 1994. – V. 38., No 3. – P. 213–221.

116. Spikes H. The history and mechanisms of ZDDP / Spikes H. // Tribology letters, 2004. – V.17, No.3. – P. 469–489.

117. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / Кулиев А. М. – Л. : Химия, 1985 – С. 45.

118. Synthesis of new polyfunctional additives of lubrication oils / Kirichenko G. N., Glazunova V. I., Desyatkin A. A. – M: Russian Journal of Applied Chemistry, 2009. – V.82, No.1. – P. 94–97.

119. A new dithiophosphate additive for lubricating oils / [V. P. Evstafev, E. A. Kononova, A. K. Levin, G.L. Trofimova] – M : Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2001. – V.37., No.6. – P. 427–431.

120. Бакунин В. Н. Высокоэффективные модификаторы трения на основе наноразмерных материалов / В. Н. Бакунин, Г. Н. Кузьмина, О. П. Паренаго – М. : Наука, 2009 – Режим доступа до матеріалу: www.tribo.ru – 12.40.2009.

121. Graham J. F. Topography and nanomechanical properties of tribochemical films derived from zinc dialkyl and diaryl dithiophosphates / J. F. Graham, C. McCague, P. R. Norton // Tribology letters. – 1999. – No.6. – P. 149–157.

122. Ранський А. П. Дослідження присадних матеріалів на основі триалогенпохідних карбонових кислот в оливі I-40A / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко // Проблеми трибології. – 2012. – № 1 – С. 55–61.

123. Композиційні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез Дослідження. Використання. / [Ранський А. П.,

Бойченко С. В., Гордієнко О. А., Діденко Н. О. Волошинець В. А.] – Вінниця: ВНТУ. – 2012. – 327с.

124. Кузьменко А. Г. Контакт, трение и износ смазанных поверхностей: Монография / А. Г. Кузьменко, А. В. Дыха. – Хмельницький: ХНУ, 2007. – 344с.

125. Мельников Н. Н. К вопросу сравнительной экотоксичности некоторых фунгицидов / Мельников Н. Н. – М. : Агрохимия, 1997, – № 6. – С. 65–66.

126. Мельников Н. Н. Сравнительная экотоксикологическая опасность некоторых инсектицидов – производных фосфорных кислот, карбаминовой кислоты и синтетических пиретроидов / Мельников Н. Н., Белан С. Р. – М. : Агрохимия, 1997. – № 1. – С. 70–72.

127. Обґрунтування методів оцінки та прогнозування ризику впливів шкідливих речовин при забрудненні атмосфери промислових міст: Автореф. дис. канд. техн. наук: 21.06.01 / Г. В. Звягінцева; Донец. нац. ун-т. – Донецьк, 2006. – 21 с.

128. Лисиченко Г. В. Природний техногенний та екологічний ризику: аналіз, оцінка, управління: монографія / Г. В. Лисиченко, Ю. Л. Забулонов, Г. А. Хміль; Ін-т геохімії навколиш. середовища НАН України. – К. : Наук. думка, 2008. – 543 с.

129. Directive on the approximation of laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances: coll. of reg.doc. Directive 67/548/EEC L196 European Union laws, 1967. – P. 1–98.

130. У Полтавській області на узбіччі автошляху Київ – Харків знайдені отрутохімікати відходів [Електронний ресурс] / Центр пропаганди ГУ МНС у Полтавській області Режим доступу до матеріалу: <http://www.mns.gov.ua/news/3278.html>.

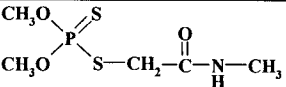
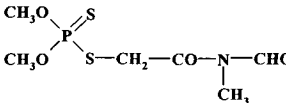
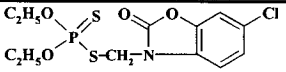
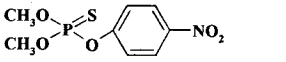
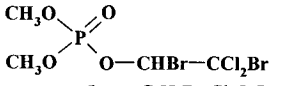
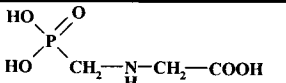
131. Білей П. В. Аналіз використання джерел теплової енергії в процесах сушіння деревини / П. В. Білей, Б. І. Приставський // Науковий вісник НЛТУ України. – 2011. – Вип. 21.7. – С. 86–89.

132. Бойчик І. М. Економіка підприємства / Бойчик І. М. – К. : Атака, 2008. – 480 с.

Додаток А

Перелік та властивості досліджуваних пестицидів

Таблиця А.1 – Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики
ФОП

Структура та назва препарату	Хімічна назва	T _{пл} , °C/ T _к , °C	Розчин- ність*		Вміст діючої речовини	ЛД ₅₀ шури, мг/кг/ Клас	Метод аналізу/к-сть у Вінн. обл, кг
			воді, г/л	орг. розч. г/кг			
 фосфамід, рогор, фостіон-ММ, Бі-58, диметоат, дитрол, данадим 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
 антіо, форматіон, C ₆ PH ₁₂ NO ₄ PS ₂	0,0-диметил-S-(N-метил-N-формілкарбоміл метил) дітіофосфат	25-28/ -	М.Р.	Д.Р.	25 % к.е.	350-420/ Б	6,7/ -
 фозалон, бензофосфат, золон, рубитокс, C ₁₂ H ₁₅ ClNO ₄ PS ₂	S-(6Хлорбензоксизосоліон-2-ил-3-метил)-0,0-диетилдітіофосфат	45-48/ -	0,01	Д.Р.	30 % с.п. 35 % к.е.	84-108/ Б	8/ 45
 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/ -
 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/ -
 гліфосфат, раундап, C ₃ H ₈ NO ₃ P	N – (фосфонометил) гліцин	25-26/ -	0,1	П.Р.	36 % розч	2060-3600/ А	10/ 560

Примітки: * – Розчинність у воді наведена при 25°C.

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, ЛД₅₀ – доза препарату, яка викликає загибель 50 % піддослідних тварин.

Таблиця А.2 – Фосфорвмісні пестицидні препарати, які можуть бути використані для переробки

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3$ фосфамід, рогор, фостіон-ММ, Бі-58, диметоат, дитрол, данадим $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{PS}_2$	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \end{array} \text{S}-\text{C}(\text{H}_2)_2-\text{N}(\text{H})-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ бенсулід, бетазан, префар $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{NO}_4\text{PS}_3$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ дифонат, фонофос $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OPS}_2$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$ антіо, форматіон $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{PS}_2$	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \end{array} \text{S}-\text{C}(\text{H}_2)-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_3$ піперфос, рилоф $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{PS}_2$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{S}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{Cl}$ хлормефос, дотан $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{ClO}_2\text{PS}_2$
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{S}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ фозалон, бензофосфат, золон, рубитокс $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClNO}_4\text{PS}_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{S}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{N}(\text{N})-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4$ азинфос-метил, гузатіон-м, гутіон $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{S}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$ каунтер, гербуфос $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_2\text{PS}_3$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{S}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ метіл-паратіон, метафос, вофатокс, метацид, фолідол $\text{C}_8\text{P}_{10}\text{NO}_5\text{PS}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{S}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H}_2)-\text{N}(\text{H})-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$ аміфос $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{PS}_2$	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{O} \end{array} \text{S}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{S}(=\text{O})-\text{C}_2\text{H}_5$ афідан $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{PS}_3$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{S}-\text{C}(\text{H})-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$ карбофос, малатіон, фостіон, фосфотіон $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{PS}_2$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \text{S}-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2-\text{S}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ дельнав, діоксатіон, навадел, рупос, сикаден $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_4$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{S}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{N}(\text{N})-\text{C}(=\text{O})-\text{S}-\text{CH}_3$ супрацид, метидатіон, ультрацид $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4\text{PS}_3$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{S}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ фталофос, децемтіон, імідан, пролат, сафалон, фосмет $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{PS}_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \text{S}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{H}_2)-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$ інтраціон, М81, тіометон, екавіт, екатін $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_2\text{PS}_3$	

Таблиця А.3 – Розшифрування деяких фраз ризику для хімічних речовин

Код фрази	Розшифрування фрази
R10	Вогненебезпечно
R11	Дуже вогненебезпечно
R22	Небезпечно при проковтуванні
R21/22	Небезпечно при вдиханні та попаданні на шкіру
R25	Токсично при проковтуванні
R36	Викликає подразнення очей
R38	Викликає подразнення шкіри
R39	Ризик незворотних серйозних ефектів
R40	Обмежена можливість канцерогенних ефектів
R41	Ризик серйозного пошкодження очей
R43	Може викликати сенситизацію при контакті з шкірою
R50	Дуже токсично для водних організмів
R53	Може ввикликати довготривалі небажані ефекти в водному середовищі
R68/20/21/22	Шкідливо: можливі незворотні наслідки при вдиханні, попаданні на шкіру та проковтуванні
R20/21/22	Небезпечно при вдиханні, попаданні на шкіру та проковтуванні
R23/24/25-	Токсично при вдиханні, попаданні на шкіру та проковтуванні
R48/23/24/25	Токсично: небезпека нанесенню серйозної шкоди здоров'ю при тривалому вдиханні, контакті з шкірою чи проковтуванні

Додаток Б
Опис складових установки СМЦ-2

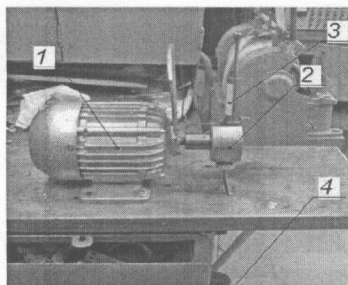


Рисунок Б.1 – Машина тертя
(вигляд збоку)

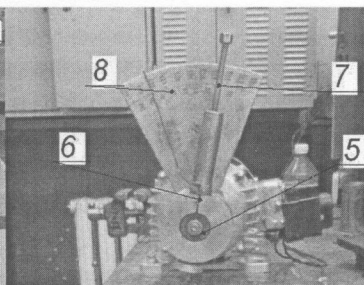


Рисунок Б.2 – Машина тертя
(вигляд спереду)

Опис установки рисунок Б.1 та рисунок. Б.2. Установка для випробування мастил, працює так: на вал від електродвигуна 1, одягається кожух 2, на валу закріплюється ролик 5, в отвір 6 вставляється дослідний зразок, за допомогою механізму 3, яким створюється навантаження на дослідний зразок, через пружину, яка знаходиться в корпусі 3, та натискного гвинта 7, яким регулюють навантаження на зразок. З допомогою гирі 4 створюють момент, який діє на систему. З допомогою шкали 8 встановлюють силу тертя, яка виникає між роликом та дослідним зразком, від навантаження прикладеного на зразок.

Додаток В **Методика і обладнання для вимірювання кількісних** **властивостей диалкіл дитіофосфатів**

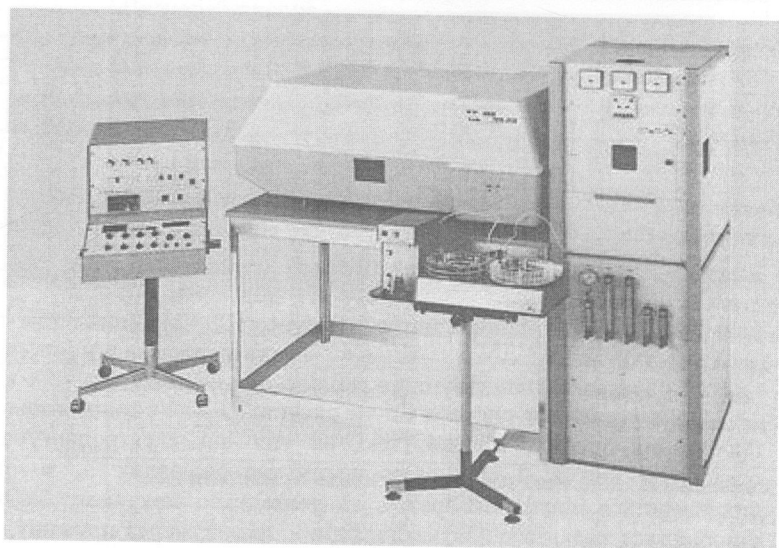


Рисунок В.1 – Плазмовий спектрометр Yvon Jobin 38

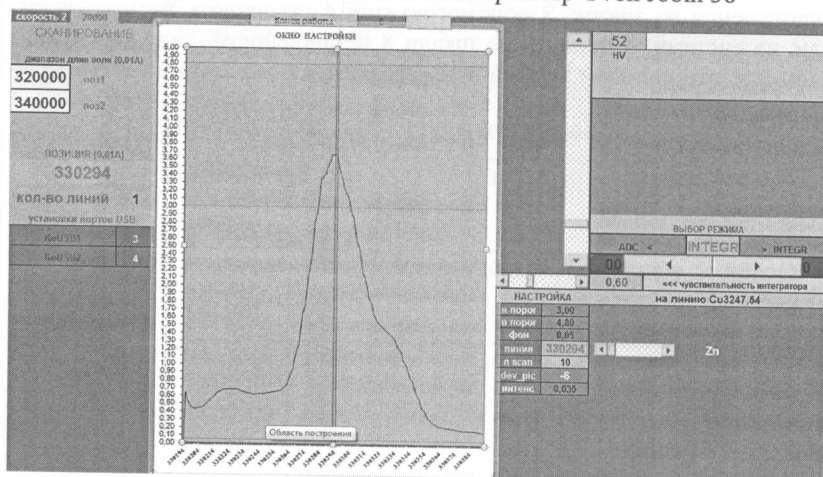


Рисунок В.2 – Форма розрахунку концентрації
для плазмового спектрометра YJ 38

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

Спектральный диапазон

320000 340000

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ

mg/l

←

→

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
элемент	Zn	Sb	Li	Pd	Cu	In	Cd	Ag	Zn	Fe	Yb	Na
длина волны	3302,94	3232,50	3232,61	3242,70	3247,54	3256,09	3261,06	3280,68	3282,33	3286,76	3289,37	3302,32
ИУ	35	38	58	57	33	56	59	55	55	55	55	55
1	33,05											
2	16,82											
3	1201,18											
4	1433,91											
5	1374,43											

Рисунок В.3 – Форма выведения данных концентрации
для спектрометра YJ 38

Додаток Г

Результати хроматографічного вимірювання

NetChrom v2.1

Дата: 18.02.2012

Время: 17:08:20

Имя файла хроматограммы	спир-1.chr
Метод	спирты полисорб 1.met
Время записи	28.01.2012 16:27:32

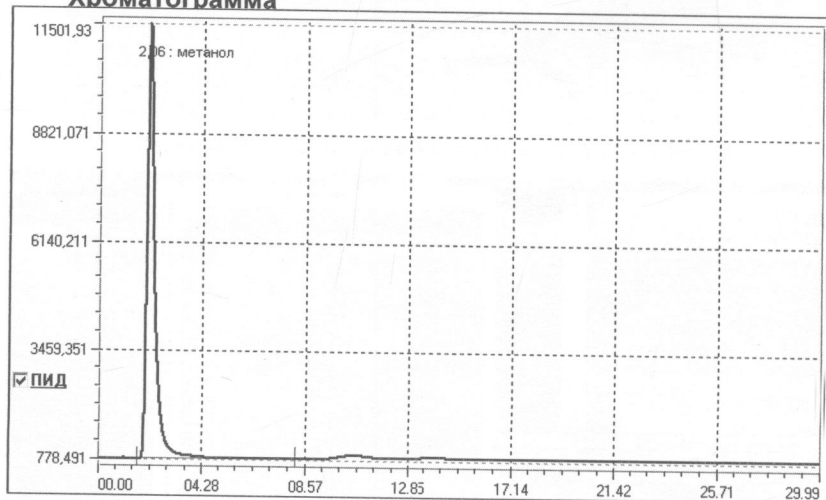
Параметры управления

Температура детектора, °C	200
Температура испарителя, °C	130
Температура колонок, °C	100
Давление на капиллярной колонке 1, атм.	0,3
Расходы газов-носителей	Тип газа
Газ 1, 30	Азот
Расходы газов	

Колонка 1

Наименование	Полисорб-1
Длина, метров	2
Диаметр, мм	3
Тип	Насадочная

Хроматограмма



Идентификация

Тип расчета	Внешний стандарт, Нет доп.расчета
-------------	-----------------------------------

Объем пробы: 1 мкл

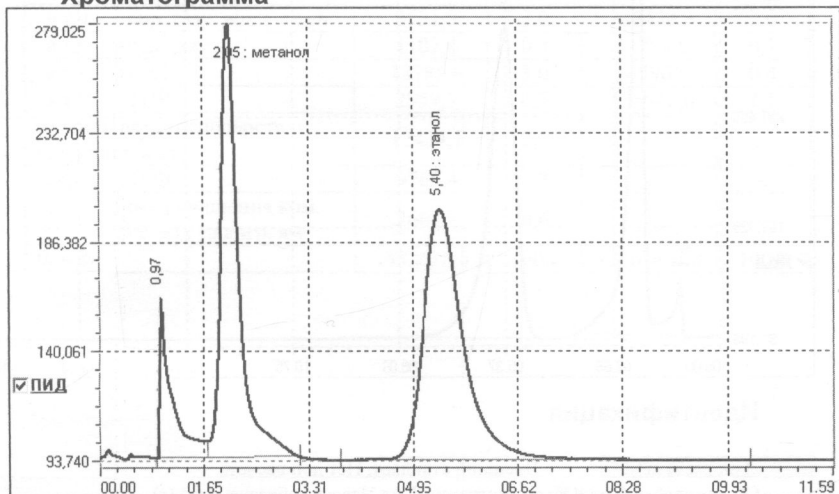
Компонент	Детек-	Вре-	Ок-	Концен-
метанол	ПВД	2,06	0,20	1,040E+01
				1,040E+01

Имя файла хромато-	спир-56.chr
Метод	спирты полисорб 1.met
Время записи	18.02.2012 15:49:36
Тип хроматографа	Кристаллюкс-4000М
Модуль детекторов	ПИД-ТИД-ЭЗД
Номер хроматографа	1
Имя хроматографа	
Рабочие детекторы	ПИД
Оператор	

Проба

Номер пробы	54	Наименование	
Метанол	158,4 мкг/мл,	этанол	157,8 мкг/мл
1 мкл			

Хроматограмма



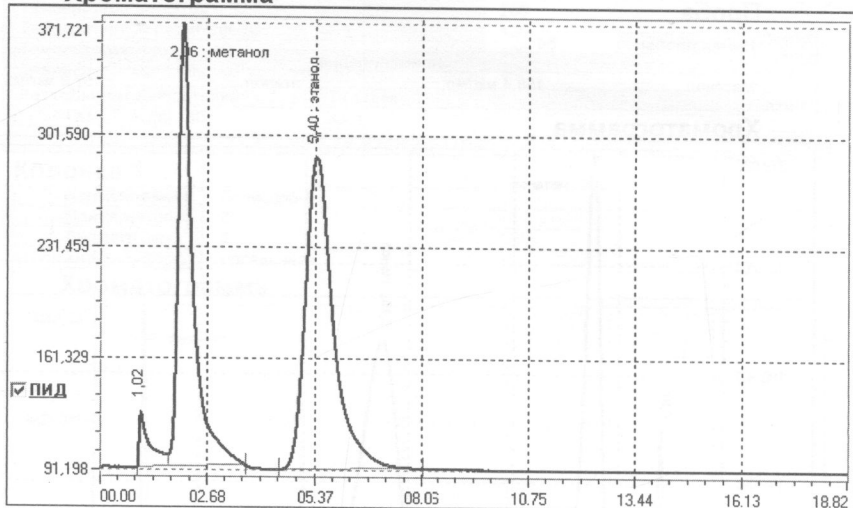
Идентификация

Тип расчета		Внешний стандарт, Нет доп.расчета			
Объем пробы: 1 мклОбъем экстракта: 1 мл Навеска образца: 1 мл (г)					
	Компонент	Детек-	Вре-	Ок-	Концентра-
	метанол	ПИД	2,05	0,20	1,587E+02
	этанол	ПИД	5,40	0,20	1,575E+02
					3,161E+02

Имя файла хромато-	спир-59.chr
Метод	спирты полисорб 1.met
Время записи	18.02.2012 16:34:18

Проба

Номер пробы	56			
Наименование				
Метанол	316,8 мкг/мл,	этанол	315,6 мкг/мл	
1 мкл				

Хроматограмма**Идентификация**

Тип расчета		Внешний стандарт. Нет доп.расчета			
Объем пробы: 1 мклОбъем экстракта: 1 мл Навеска образца: 1 мл (г)					
	Компонент	Детек-	Вре-	Ок-	Кон-
	метанол	ПВД	2,06	0,20	3,171E
	этанол	ПВД	5,41	0,20	3,156E
					6,327E

Додаток Д
Дані про наявність відходів в Україні,
в т. ч. фосфорвмісних пестицидів

Таблиця Д.1 – Дані по утворенню та накопиченню відходів у 2010 році

Види відходів		Обсяги утворення		Обсяги накопичення	
		тис. т.	у % до заг.	тис. т.	у % до заг.
Відходи виробничої діяльності		419191,7	97,1	13267452,0	100,0
з них	промислові	403445,8	93,5	13075110,1	98,5
в т.ч.	добувної пром.	350686,1	81,2	12230464,7	92,2
в т.ч.	обробної пром.	43065,4	10,0	484416,5	3,6
в т.ч.	вир. газу, води, ел.ен.	8591,9	2,0	348434,3	2,6
в т.ч.	буд. робіт	1102,4	0,3	11794,6	0,1
в т.ч.	інші	12786,6	3,0	56396,9	0,4
в т.ч.	ТПВ	2959,3	0,7	135945,0	1,1
Відходи домогосподарств та сфери послуг		12434,1	2,9	—	—
з них	ТПВ	9765,4	2,3	—	—
	осад очищення ком. ст. вод та вигр. ям	2668,7	0,6	—	—
Всього		431625,8	100,0	13267452,0	100,0

Таблиця Д.2 – Дані з утворення та накопичення відходів за матеріалами у 2010 році

Види відходів	Утворення		Накопичення	
	тис. т.	у % до заг.	тис. т.	у % до заг.
Використані розчинники	10,2	0,0	0,2	0,0
Відходи кислот, лугів, солей	886,6	0,2	16134	0,1
Відпрацьовані мастила	55,6	0,0	13,8	0,0
Відпрацьовані хімічні каталізатори	1,8	0,0	14,3	0,0
Відходи хімічних препаратів	10,3	0,0	242,3	0,0
Хімічні осади та залишки	3120,5	0,7	88588,5	0,7
Осад промислових стоків	3358,6	0,8	82506,4	0,6
Відходи від медичної допомоги та біологічні	2,2	0,0	0,1	0,0
Металеві відходи	6009,8	1,4	4997,8	0,1
Скляні відходи	33,2	0,0	193,6	0,0
Паперові та картонні відходи	142,6	0,0	297,4	0,0
Гумові відходи	43,5	0,0	100,5	0,0
Пластикові відходи	48,0	0,0	42,9	0,0
Деревні відходи	885,2	0,2	183,5	0,0
Текстильні відходи	23,8	0,0	41,8	0,0
Відходи, що містять поліхлордифеніли	1,0	0,0	1,0	0,0
Непридатне обладнання	19,1	0,0	34,8	0,0
Непридатні транспортні засоби	34,2	0,0	1,2	0,0
Відходи акумуляторів та батарей	12,9	0,0	4,0	0,0
Порожня порода від днопогл. робіт	41774,8	10,0	2598903,8	19,6
Тваринні відходи, отримані під час виготовлення харчових продуктів	258,1	0,1	6,4	0,0
Тваринні екскременти	3796,9	0,9	913,0	0,0
Побутові та подібні відходи	2959,3	0,7	135945,0	1,0
Змішані та недиференційовані матеріали	7862,8	1,9	276721,6	2,1
Залишки сортування	306,0	0,1	259,2	0,0
Мінеральні відходи	307214,1	73,4	9371517,1	70,6
Забруднений ґрунт і порода	576,6	0,1	24462,8	0,2
Всього	419191,7	100,0	132674452,0	100,0

Таблиця Д.3 – Перелік непридатних пестицидів, накопичених в Україні. Група «А» — заборонені пестициди

1.	Алдікарб	2.	Дихлоретан	3.	Паратіон
4.	Анабазин сульфат	5.	Ендрин	6.	Поліхлоркам фен
7.	Арсенат кальцію	8.	Ефірсульфонат	9.	Поліхлорпіне н
10.	Арсенат натрію	11.	Інтраіон	12.	Пентахлор
13.	Афалон	14.	ІФК	15.	Радосан
16.	Гексахлорбензол	17.	Карботіон	18.	Ртутні препара- рати
19.	Гептахлор	20.	Карболінеум	21.	Сульфатеп
22.	Гептахлорбензол	23.	Картекс М	24.	Тіометон
25.	Гермізан	26.	Кермікс	27.	Тіоназін
28.	Гранозан	29.	Лінурон	30.	Тіофос
31.	ГХЦГ технічний	32.	Лептофос	33.	Триазофос
34.	ДДТ 5,5 %	35.	Манеб	36.	Трихлорме- тафос
37.	ДДТ 20-25 %	38.	Метилмекар- птофос	39.	Фентіурам
40.	ДДТ 30 %	41.	Метилпаратіон	42.	Фенкаптон
43.	ДДТ 50 %	44.	Метиленхлорид	45.	Хлордан
46.	ДДТ 75 %	47.	Метилтіофос	48.	Церезан
49.	ДДТ	50.	Нікотинсульфат	51.	Ціанід кальцію
52.	Дімефокс	53.	Немагон	54.	Ціанаплав
55.	Диносаб	56.	Октаметіл	57.	Цирам
58.	Діурон	59.	Паризька зелень		

Таблиця Д.4 – Витрати засобів захисту рослин підприємствами, тис. тон

Разом	Роки						
	2000	2004	2005	2006	2007	2008	2009
	10,1	14,3	14,9	21,0	22,9	27,9	25,6
Пестициди	9,5	12,0	14,9	21,0	22,9	27,9	25,6
у тому числі							
інсектициди	1,0	1,1	1,4	2,0	2,3	2,8	2,8
фунгіциди	4,1	3,3	3,4	3,5	4,3	5,7	5,2
гербіциди	3,7	7,3	9,6	15,2	15,9	18,8	17,3
родентициди			0,5	0,3	0,4	0,6	0,3
Біопрепарати	0,6	2,3					

Таблиця Д.5– Група «Б» — пестициди, що втратили свої властивості

60.	Агелон 50 % с.п.	61.	Залізний купорос	62.	Ридоміл
63.	Адоніт	64.	Зеазін	65.	Ритацін (рицид) 50 % к.е.
66.	Азотокс	67.	Зеапос 2х 10 % к.е.	68.	Рицид П 50 % к.е.
69.	Акрекс	70.	Ізофен	71.	Рідеон
72.	Аліпрокс 80 % к.е.	73.	Карбатіон	74.	Севін
75.	Амідім 50 %в.р.	76.	Карбокал	77.	Семерон
78.	Антіо	79.	Карбофос	80.	СИС-67
81.	Арцерид	82.	Которан	83.	Сис- маказал
84.	Атразін 50 % с.п.	85.	Кельтан	86.	Ситрин
87.	Аценіт	88.	Косан 80 % с.п.	89.	Сімазін
90.	Ацетал 55 % к.е.	91.	Кремнефтор натрій	92.	Сінбар
93.	Ацетатрін	94.	Кротіловий ефір	95.	Сірка
96.	Ацетлур 86 %з.п.	97.	Крототан 25 %	98.	Сірка колоїдна 80 %
99.	Базагран	100.	Купрозан 80 % з.п.	101.	Сірка мо- лота
102.	Базоцен 70 % с.п.	103.	Лассо 48 % т.с.	104.	Сірка см. порошок
105.	Базудін 40 %	106.	Лассо-атразін	107.	Такл 24 % в.р.
108.	Байлетон	109.	Майазін	110.	Тіазон 80 % з.п.
111.	Байтан	112.	Малоран	113.	Тігам
114.	Бенлат 50 % з.п.	115.	2М-4Х 50 %	116.	ТМТД 80 % с.п.
117.	Бетанал	118.	Метафос 2,5 % д.п.	119.	Тозоніт
120.	Бі-58	121.	Метафос 40 %	122.	Томатокс
123.	Блазер	124.	Метальдегід	125.	Топсін-М
126.	Буратал	127.	Метатіон (сумітіон)	128.	Триаллат 50 %
129.	Бурефен	130.	Мідь сірчистокисла	131.	Трефлан
132.	Бутапон 43 %	133.	Мінерально-масляна емульсія	134.	Трихлор- ацетат натрія
135.	Бутиловий ефір гра- нульований	136.	Надібут	137.	Трихло- роль
138.	Вітатіурам	139.	Немагон	140.	ТУР

Продовження табл. Д.5

141.	Вітокс	142.	Нітосорг	143.	Уніш
144.	Волатон	145.	Нітран	146.	Фадеморф 20 % к.с.
147.	Вофатокс 2,5 %	148.	Нітрафен	149.	Фамідофос 1,6 %
150.	Вофатокс 30 %	151.	Оленідел	152.	Феназон
153.	Гамма гексан	154.	Олеогезаприм	155.	Фенілмерк урацетат
156.	Гезагард	157.	Олітреф 25 %	158.	Феноксазін
159.	Гексатіурам 80 %	160.	Паторан	161.	Фенорам

Таблиця Д.6 – Результати інвентаризації пестицидів групи «А, Б, В» в Україні

Область	Усього ПП., т	Невідомі ПП, т	Всього пестицидів із числа СОЗ, т
АР Крим	833,609	366,163	107,754
Вінницька	722,685	676,135	46,810
Волинська	565,252	561,863	3,389
Дніпропетровська	867,227	724,459	0,676
Донецька	864,000	850,340	13,660
Житомирська	519,400	321,170	7,687
Закарпатська	262,922	217,537	44,385
Запорізька	1214,000	1072,909	141,091
Івано-Франківська	170,000	170,000	
Київська	1932,860	1655,440	267,420
Кіровоградська	1310,076	1310,076	
Луганська	541,797	541,440	0,360
Львівська	781,038	624,560	2,650
Миколаївська	752,970	752,970	
Одеська	1030,383	1000	1029,383
Полтавська	744,636	540,136	204,500
Рівненська	62,834	58,769	4,065
Сумська	2426,460	2361,774	64,686
Тернопільська	119,309	107,319	11,990
Харківська	1111,660	875,364	
Херсонська	840,772	840,772	
Хмельницька	572,830	524,556	48,274
Черкаська	156,749	136,812	19,937
Чернівецька	29,010	29,010	
Чернігівська	950,783	873,320	2,320
Всього	19406	16204	2044

Наукове видання

**Петрук Роман Васильович
Ранський Анатолій Петрович
Петрук Василь Григорович**

**КОМПЛЕКСНА ПЕРЕРОБКА
ФОСФОРВМІСНИХ ПЕСТИЦИДІВ
ДО ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ПРОДУКТІВ
ТА РЕКУЛЬТИВАЦІЯ ЗАБРУДНЕНИХ ҐРУНТІВ**

Монографія

Редактор С. Малішевська

Оригінал-макет підготовлений Р. Петруком

Підписано до друку 9.10.2014 р.

Формат 29,7×42¼. Папір офсетний.

Гарнітура Times New Roman.

Друк різнографічний. Ум. др. арк. 7,85

Наклад 300 (1-й запуск 1–75) прим. Зам № В2014–47

Вінницький національний технічний університет,
КІВЦ ВНТУ,

21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ВНТУ, ГНК, к. 114.

Тел. (0432) 59-85-32.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.

Віддруковано ФОП Барановська Т. П.

21021, м. Вінниця, вул. Порика, 7.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 4377 від 31.07.2012 р.