

	PbL <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Pb	72,6	170-180	світло-сірий	447	6,26	46,29	5,88	45,81
d - метали	CuL <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Cu	95,4	185-200	коричневий	304	9,22	20,91	8,89	20,54
	ZnL <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Zn	88,8	254-257	білий	305	9,16	21,38	8,66	21,27
	CdL <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Cd	83,9	> 325	світло-жовтий	352	7,94	31,86	7,43	31,48
	HgL <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Hg	76,9	160-171	сірий	441	6,35	45,48	6,02	44,95
	MnL <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Mn	82,8	175-190	жовто-сірий	295	9,49	18,60	9,09	18,14
	FeL <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Fe	92,4	175-180	чорний	296	9,46	18,85	8,97	18,37
	CoL <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Co	83,5	260-275	зелений	299	9,36	19,69	9,24	19,20
	NiL <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Ni	96,2	270-285	світло-зелений	299	9,37	19,62	9,03	19,25

Примітки: умовне позначення органічного ліганду L: (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC(=S)S<sup>-</sup>;

\* ПС – періодична система хімічних елементів.

#### Висновки

1. Наведено та проаналізовано технологічні особливості утворення, виділення та очищення сірковуглецю на сучасних коксохімічних виробництвах.
2. Наведено склад та фізико-хімічні особливості головної фракції сирого бензолу ЯКХЗ, що містить високотоксичний сірковуглець.
3. Розглянуто реагентні методи вилучення сірковуглецю, зокрема, шляхом його хімічного зв'язування в діалкілдитіокарбамати металів.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лейбович Рувим Евсеевич. Технология коксохимического производства / Лейбович Р.Е., Яковлева Е. И., Филатов А. Б. – 3-те вид., допов. та перероб. – М. : Металлургия, 1982. – 360 с.
2. Коляндра Л. Новые способы переработки сырого бензола / Л. Коляндра. – М. : Металлургия, 1976.–192с.
3. Химия и технология сероуглерода / [Пеликс А. А., Аранович Б. С., Петров Е. А., Котомкина Р. В.] – Л. : Химия, 1986. – 224 с.
4. Получение дитиокарбаматов металлов при обезвреживании сероуглерода, образующегося на коксохимических предприятиях Украины / О. В. Резниченко, М. В. Евсеева, А. П. Ранский [и др.] // Сотрудничество для решения проблемы отходов : 7-я Международная конф., 8-9 апреля 2010 г. : тезисы докл. – Харьков, 2010. – С. 23.
5. Физико-химические основы извлечения сероуглерода из головной фракции сырого бензола химическим методом / И. Г. Крутько, А. В. Кипря, В. А. Колбаса [и др.] // Наукові праці Донецького національного технічного унів-ту. Серія: Хімія і хімічна технологія. – Донецьк: ДВНЗ «ДонНТУ». – 2010. Випуск 14. – 192 с.
6. Пат. 43463 Україна, МПК<sup>9</sup> С 01 В 21/00. Спосіб очищення бензольної фракції коксохімічного виробництва від сірковуглецю / Ранський А. П., Лук'яненко В. В., Лук'яненко А. В., Боднарчук В. М.; заявник та патентовласник Ранський А. П., Лук'яненко В. В., Лук'яненко А. В., Боднарчук В. М. – № u200811294 ; заявл. 18.09.2008 ; опубл. 25.08.2009, Бюл. № 16.
7. Пат. 43462 Україна, МПК<sup>9</sup> С 01 В 21/00. Спосіб очищення бензольної фракції коксохімічного виробництва від сірковуглецю / Ранський А. П., Лук'яненко В. В., Лук'яненко А. В., Боднарчук В. М.; заявник та патентовласник Ранський А. П., Лук'яненко В. В., Лук'яненко А. В., Боднарчук В. М. – № u200811292 ; заявл. 18.09.2008 ; опубл. 25.08.2009, Бюл. № 16.

УДК 632.95 + 661.635

Ранський А. П., Петрук Р.В., Сандомирський О. В. (Україна, Вінниця)

#### АНАЛІТИЧНИЙ КОНТРОЛЬ ЕКОЛОГІЧНО НЕБЕЗПЕЧНИХ ФОСФОРОВІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ

Раніше нами [1,2] була детально досліджена реагентна переробка непридатних до цільового використання пестицидних препаратів(ПП) із класу похідних алкіл(арил)карбонових кислот[3-13], сим-триазинів [14] та сірковмісних органічних сполук [15-18]. Реагентна переробка передбачала вилучення діючих речовин із препаративних форм пестицидних препаратів у вигляді цільових або модифікованих технічних продуктів, технічної сировини або хімічних реактивів [19,20]. Однак при цьому важливим є ідентифікація вихідних діючих речовин в препаративних формах [21] та аналітичний контроль залишкових концентрацій ПП, як правило, в

вторинних водних та водно-органічних розчинах [22-27]. Чільне місце серед непридатних ПП займають препарати на основі фосфорорганічних сполук, що визначається їх широким спектром біологічної дії(гербіциди, інсектициди, акарициди, фунгіциди, бактерициди, протравники зерна тощо) фізико-хімічних характеристик, біологічного та токсичного впливу на живі організми[28]. В даній роботі нами розглянуті найбільш поширені методи контролю та визначення фосфорорганічних пестицидів (ФОП) в ґрунтах, воді та харчових продуктах рослинного походження.

#### 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 таблиці наведені деякі дані стосовно використання ТШХ для початкового аналізу діючих речовин ФОП.

**Таблиця 1 – Умови визначення деяких ФОП методом тонкошарової хроматографії.**

№ п/п	Пестициди	Умови аналізу			Література
		тверда фаза	елюент	R <sub>f</sub>	
1.	атразин, карбарил, карбофуран, аксурон, діурон, диметоат, імізаліл, оксаміл, метомідофос	силікагель	етилацетат, дихлорметан		29
2.	мікотоксиканти				30
3.	метафос, трихлорметафос-3	пластини КСК	хлороформ: бензен=1:1	0,28-0,31	31
4.	диметоат	платини «сорбфіл»	толуен:етанол: ацетатна кислота=7:1:0,1	0,52	32

Наведені в таблиці дані вказують на те, що ТШХ досить ефективно використовується при початковому аналізі ФОП, з використанням доступних твердих фаз та елюентів.

#### Газова та газорідинна хроматографія

Наукові публікації по газовому та газорідинному методу визначення ФОП досить обмежені. Так, в роботі [33] констатується про розробку ГХ-методу визначення останків ФОП в муці, який включає їх автоматичну екстракцію етилацетатом, ідентифікацію та кількісне визначення. В роботі [34] зазначено використання 6 розчинників(етилацетат, толуен, ізооктан, ацетон, гексан, ацетонітрил) при екстракції та визначенні ФОП. Досліджені ФОП стабільні в ацетонітрилі з добавкою 0,1% АсОН; дико фол і талоніл не стабільні в ацетоні; фентіон і дисульфен розкладались в етилацетаті. В роботі [35] метод ГХ використовували сумісно з твердофазною екстракцією для визначення атразина, хлорпірифоса, мелатіона і бутаклора в природних водах. При цьому використовували твердофазну екстракцію і ГХ з азотно-фосфатним детектором.

#### Високоефективна рідинна хроматографія

В роботі [36] розроблена методика визначення ПП нового покоління: індоксикарба, карбосульфана, хлорсульфурана, тірама, дазамета, та інших в воді, ґрунті та повітрі методом ВЕРХ. Експериментально установлені умови вилучення означених ПП: вода-екстракція хлороформом; повітря – прокачування через сорбент ХАД-2 або полісорб з послідовним екстрагуванням ацетоном, хлороформом або ацетонітрилом. В роботі[37] 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 [38] наведена універсальна методика визначення залишкових кількостей 73пестицидних препаратів в овочах і фруктах з використанням ВЕРХ сумісно з тандемною мас-спектроскопією. Залишкові кількості ПП із продуктів харчування вилучали екстракцією ацетонітрилом з послідовним їх кількісним визначенням.

#### 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(ФОП)[39]. Так, в роботі [40] розроблено мультизалишковий метод визначення 90 ПП в свіжих овочах і фруктах. Залишкові кількості ПП екстрагували ацетоном та очищали їх на високосшитому полістирол-дивінілбензолному полімері LiChrolutEN з послідовним визначенням.

В роботі [41] методом ГРХ/МС визначено залишкову кількість ПП трифлуарина, перметрина в річковій воді з використанням твердофазної мікроекстракції на поліакрилатному сорбенті. В роботі[42] визначені ФОП(паратіон-метил, фенітроціон, малатіон, фентіон, бромфос, бромфос-етил, фенміфос, етіон) з використанням екстракції розчинником з проміжною полімерною мембраною. В роботі [43] досліджені оптимальні умови іонізації 19 ФОП 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 [44] досліджено визначення мікрокількостей ФОП в різних тканинах людини. Аналіз включав екстракцію ФОП сумішшю етанол-етилацетат, очищенням екстрактів гель-проникаючою

хроматографією і визначенням ФОП сполученням ГР/МС при мінусовій хімічній іонізації в режимі моніторинга інтенсивності піка вибраного іона.

#### 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 [45] розроблена методика визначення 16 мульти класів ПП, які, як правило, використовують для захисту зернових культур та протравників зерна. Стадія пробопідготовки включала використання суміші елюентів етилацетату і натрію сульфата в присутності 6,5 М розчину NaOH. Отриманий екстракт без додаткового очищення використовували для визначення ПП, використовуючи метод РХ/МС в режимі позитивних іонів.

#### Висновки

1. Аналіз наведених методів контролю залишкових кількостей ПП в ґрунтах, воді, продуктах харчування рослинного та тваринного походження, різних тканинах людини показав подавляюче використання хроматографічного методу контролю, як експресного, експресивного та найбільш точного та надійного. При цьому як сучасні методи контролю найбільш широко використовуються тандемні(комбіновані) методи: ГХ-МС, РХ-МС, ВЕРХ-МС, РХ-МС-МС та інші комбінації мас-спектрального та хроматографічного методів контролю.
2. При аналітичному контролі ПП важливе питання займає пробопідготовка технічного об'єкту перед проведенням його кількісного визначення, як це зазначено в роботі [46], при цьому найбільш поширеними методами є твердо фазна екстракція і твердо фазна мікро екстракція з використанням комбінованих сумішних органічних екстрагентів.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гайдидей О.В. Комплексная переработка экологически опасных хлорсодержащих пестицидных препаратов: дис.канд.техн.наук: 21.06.01/Ольга Владиславовна Гайдидей. – Днепропетровск, 2003.- 202с.
2. Тхор І.І. Реагентна переробка та раціональне використання екологічно небезпечних сірковмісних пестицидних препаратів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 21.06.01 «Екологічна безпека» / Тхор Ірина Іванівна: Нац. техн. ун-т України «Київ. політехн. ін.-т». – К.,2008. – 18с.
3. 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.
4. Пат. 47065 Україна, МПК<sup>9</sup> В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних  $\alpha$ -арил-(гетарил)оцтової кислоти / Ранський А. П., Гордієнко О. А., Звездецька Н. С. – № u200909021 ; заяв. 31.08.09 ; опубл. 11.01.10, Бюл. № 1.
5. Пат. 48144 Україна, МПК<sup>9</sup> В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних алкілкарбонових кислот / Ранський А. П., Гордієнко О. А., Євсєєва М. В. – № u200909019 ; заяв. 31.08.09 ; опубл. 10.03.10, Бюл. № 5.
6. Пат. 48145 Україна, МПК<sup>9</sup> В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних арилкарбонових кислот / Ранський А. П., Гордієнко О. А., Прокопчук С. П. – № u200909020 ; заяв. 31.08.09 ; опубл. 10.03.10, Бюл. № 5.
7. Пат. 48146 Україна, МПК<sup>9</sup> В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних піридилкарбонових кислот / Ранський А. П., Гордієнко О. А., Резніченко О. В., Пеліщенко С. В. – № u200909023 ; заяв. 31.08.09 ; опубл. 10.03.10, Бюл. № 5
8. 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.
9. Утилізація пестицида ТХАН методом декарбоксилювання / [О. В. Побирченко, А. П. Ранський, М. П. Сухой, Л. Н. Тютюнник] // Химическая промышленность. – 1998. – Вып. 2. – С. 60 – 62.
10. Пат. 25367 Україна, МПК6 В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти / Ранський А. П., Сухий М. П., Гайдидей О. В.; заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. – № 96010263 ; заявл. 23.01.96 ; опубл. 25.12.98, Бюл. № 6. – 4 с.
11. Пат. 75667 Україна, МПК6 В09В 3/00, А 62 D 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних арилокси-, арил- та алкілкарбонових кислот / Ранський А. П., Панасюк О. Г.; заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. – № 2004010057 ; заявл. 08.01.04 ; опубл. 15.05.06, Бюл. № 5. – 4 с.
12. Пат. 75669 Україна, МПК6 В09В 3/00, А 62 D 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Герасименко М. В., Шебітченко Л. Н.; заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. – № 2004010064 ; заявл. 08.01.04 ; опубл. 15.05.06, Бюл. № 5. – 4 с.
13. Пат. 75930 Україна, МПК6 В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних карбонових кислот / Ранський А. П., Панасюк О. Г.; заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. – № 2004010065 ; заявл. 08.01.04 ; Опубл. 15.06.06, Бюл. № 6. – 4 с.
14. Пат. 75668 Україна, МПК7 В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі заміщених сим-триазинів/ Ранський А.П., Панасюк О.Г., Бурмістр М.В., Лук'яненко В.В., Сандомирський О.В.; заявник і власник патенту УДХТУ. - № 2004010063; заяв. 08.01.04; опубл. 15.05.06, Бюл.№5. – 3с.
15. Пат. 20133А Україна, МПК6 В09В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин/ Ранський А.П., Сухий М.П., Овчаров В.І., Шаповалова Л.В., Рябченко І.В., Орел О.М.; заявник і власник патенту УДХТУ. - № 95083672; заяв. 04.08.95; опубл. 25.12.97, Бюл.№6. – 4с.

16. Пат. 34805 Україна, МПК6 B09B 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Шебітченко Л. Н., Побірченко О. В., Бойко С. Р., Сухий М. П. ; заявник і власник патенту УДХТУ.–№ 99073882; заяв. 08.07.99; опубл.15.03.2001, Бюл. №2.–4с.
17. Пат. 76472 Україна, МПК6 B09B 3/00. Спосіб переробки багатокомпонентних пестицидних препаратів / Ранський А. П., Панасюк О. Г., Бурмістр М. В., Лук'яненко В. В., Шебітченко Л. Н., Сандомирський О. В. ; заявник і власник патенту УДХТУ. – № 2004010038 ; заяв. 08.01.04 ; опубл.15.08.2006, Бюл. № 8. – 3 с.
18. Тхор І. І. Технологічні схеми реагентної переробки пестицидного препарату "Фентіурам" та його деривату тетраметилтиурамдисульфід / І. І. Тхор, В. Г. Петрук, А. П. Ранський // Вісник національного університету "Львівська політехніка". Серія Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – С 204 – 209.
19. Пат. 52311 Україна, МПК6 C23C 22/02. Спосіб фінішної обробки металевих поверхонь деталей машин та механізмів / Плошенко І. Г., Митрохин О. А., Ранський А. П., Гайдідей О. В., Панасюк О. Г. ; заявник і власник патенту УДХТУ. – № 2002042740 ; заяв. 05.04.02 ; опубл. 16.12.2002, Бюл. № 12. – 3 с.
20. Пат. 22286 Україна, МПК6 C10M 105/00. Мاستильна композиція / Плошенко І. Г., Побірченко О. В., Ранський А. П., Моносос О. Б., Панасюк О. Г. ; заявник і власник патенту УДХТУ. – № 97052474 ; заяв. 28.05.97 ; опубл. 03.02.98, Бюл. №. – 3 с.
21. Одночасне хроматографічне визначення діючих речовин пестициду Фентіурам / О. К. Вяткін, А. П. Ранський, О. В. Сандомирський [та ін.] // Вопросы химии и хим. технологии. – 2008. – № 1. – С. 17 – 18.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. 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. технологии. – 2004. – № 2. – С. 50 – 53.
26. 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. технологии. – 2004. – № 2. – С. 50 – 53.
27. 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.
28. Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Пылова Т.Н. Химические средства защиты растений. Справочник. – М: Химия, 1980. – 287с.
29. Moraes Solange Leite, Oliveira Rezende Maria Olimpia. Multiresidue screening methods for determination of pesticides in tomatoes// J.Environ.Sci. and Health. В. – 2003. – Vol.38, No 5. – P.605-615.
30. Кретьова Л.Г., Лунев М.И. Тонкослойная хроматография. Определение остаточных количеств пестицидов и микротоксинов/ Методическое пособие, 2 изд., М: Агроконсалт, 2004. – 100с.
31. Бедзай А.О., Щербина О.І., Баланюк В.М., Щербина І.О. Визначення метафосу у харчових продуктах рослинного походження/ Збірник наукових праць Львівського державного університету безпеки життєдіяльності. – 2009. – Вип №3, С.104-112.
32. Мата І.М., Шарга Б.М. Визначення диметоату методом тонкошарової хроматографії/ Науковий вісник УжНУ. Серія «Хімія». – 2010. – Вип 24. – С. 130-134.
33. Bolletti P., Zanchi D. Determinazione gas cromatografica di residui organofosforati in farine// Tech.molit. – 2002. – Vol.53, No 1, P.16-20.
34. Mastovska K., Lehotay S.I. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographic analysis and stability of multiclass pesticide residues// J.Chromatogr. – A. 2004. – 1040. – No 2. – P.259-272.
35. Ren Liping, Tian Qin. Определение следовых количеств пестицидов в природных водах методом газовой хроматографии с применением твердофазной экстракции// J.China Agr.Univ. – 2004. – Vol.9, No 2, P.93-96.
36. Макаруч Я.В. Определение остаточных количеств некоторых пестицидов в объектах окружающей среды методом ВЭЖХ// 5 Всероссийская конф. По анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2003». – Санкт-Петербург, 2003. – С.89.
37. Fujihira Takayoshi, Shiraiwa Hirofumi. Разработка метода анализа для определения остаточного содержания пестицидов в сахаре. 4.V. Определение глифосата в остаточных пестицидах, находящихся в сахаре, методом ВЭЖХ с использованием флуоресцентного детектора// Res.Soc.Jap.Sugar Refin.Technol. – 2002. – No 50. – P.49-52.
38. Hetherton C.L., Sykes M.D., Fussel R.J., A multi-residue screening method for the determination of 73 pesticides and metabolites in fruits and vegetables using high-performance liquid chromatography/ Tandem massspectrometry// Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2004. – Vol. 18, No 20, - P.2443 – 2450.
39. Скрипник М.М., Миколькин М.В. Препаративное выделение хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов и диоксинов из экстрактов биоты для определения методом газовой хроматографии /масс-спектрометрии// Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т.1, №2. – С.152-158.

40. Stajnbaher D., Zupancic – Kralj L. Multi-residue method for determination of 90 pesticides in fruits and vegetables using solid phase extraction and gas chromatography – mass spectrometry // J.Chromatogr. - A 2003. – V.1015, No 1-2. – P.185-198.
41. Vaz Jorge Moreira, Komatsu Emu. Fast screening determination of some ubiquitous pesticides with SPME in water sampler// Anal.Lett. – 2004. – Vol.37, No 7, P.1427-1436.
42. Schellin M., Hauser B., Popp P. Determination of organophosphorus pesticides using membrane – assisted solvent extraction combined with large volume injection gas chromatography – mass spectrometric detection // J.Chromatogr. - A 2004. – Vol 1040, No 2. – P.251-258.
43. Atendola Luca Borte Francesco, Corollo Anna Stella, Longo Donatella. Analysis of organophosphorus pesticides by gas chromatography – mass spectrometry with negative chemical ionization: a study on the ionization conditions// Anal.chem.acte. - 2002. – V.461, No 1. – P.97-108.
44. Russo Mario Vineenzo, Campanella Luigi. Determination of organophosphorus pesticides residues in human tissues by capillary gas chromatography – negative chemical ionization mass spectrometry analysis// J.Chromatogr. - B. – 2002. – Vol.780, No 2. – P.431-441.
45. Aguera A., Lopez S., Fernandez-Alba A.R. 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//J.Chromatogr. - A.2004. – Vol.1045, No.1-2. – P.125-135.
46. Ранський А.П., Авдієнко Т.М., Сандомирський О.В. Пробопідготовка для газхроматографічного аналізу токсичних речовин з групи стійких органічних забруднювачів// Вісник ВПІ. – 2009. - №4. – С116-121.

УДК 632.95 + 661.635

Ранський А. П., Петрук Р. В., Петрук Г. Д. (Україна, Вінниця)

### ФОСФОРОРГАНІЧНІ ПЕСТИЦИДНІ ПРЕПАРАТИ ЯК ОБ'ЄКТИ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ РЕАГЕНТНОЇ ПЕРЕРОБКИ

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

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

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

Необхідно відмітити, що ФОП в недостатній мірі представлені в літературних джерелах, а дані по ним є розрізненими і фрагментарними, при цьому майже зовсім відсутні дані по цілеспрямованому дослідженню їх реагентного знешкодження.

Аналіз фізико-хімічних характеристик ФОП, що підлягають реагентній переробці.

Бурхливий розвиток хімії органічних фосфорвмісних речовин спонукав не менш інтенсивному їх дослідженню та використанню 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 ФОП. 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, антю, аміфан, базудин, бромофос, валексан, гетерофос, диметон, дифонат, ізофенокс, карбофос, мелатіон, байтекс, фосфамід, хлорофос [1]. Найменшу групу складають фунгіциди, протравники зерна та бактерициди: агуфан, конен, рицид П [2]. Навести чітку кореляцію між будовою ФОП та їх цільовим використанням (гербіцид, інсектицид, фунгіцид, тощо) практично неможливо. Але є ряд незаперечних фактів:

- біологічна активність обумовлена наявністю у діючому препараті 0,0-диалкілфосфатного-, тіофосфатного або дитіофосфатного фрагмента;
- вибірковість біологічної активності, в першому приближенні, може бути обумовлена різними замісниками до базового фосфорвмісного фрагменту;
- найбільшу ефективність та використання ФОП знайшли як інсектициди (боротьба з шкідливими комахами), акарициди (кліщі), нематоциди (круглі черви), репеленти (гризуни, кровососучі комахи), тобто для боротьби з відповідними шкідливими організмами. Інші токсикологічні характеристики наведені в таблиці 2. Навіть аналізуючи вибіркові дані ( $LD_{50}$ ), що наведені в таблиці можна констатувати дуже широкий діапазон токсичності ФОП від 15 мг/кг (метафос) до 3600 мг/кг (гліцин).