

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 рекультивации 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, бромфос, валексан, гетерофос, диметон, дифонат, ізофенокс, карбофос, мелатіон, байтекс, фосфамід, хлорофос [1]. Найменшу групу складають фунгіциди, протравники зерна та бактерициди: агуфан, конен, рицид П [2]. 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).

Таким чином серед типових фосфоровмісних пестицидів, що наведені в табл. 2, можна умовно виділити 4 класи сполук по характерним особливостям їх будови та розриву найбільш слабого зв'язку у випадку їх реагентної переробки, а саме атомам, що безпосередньо приєднані до центрального атома фосфору, як це було визначено нами раніше.

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

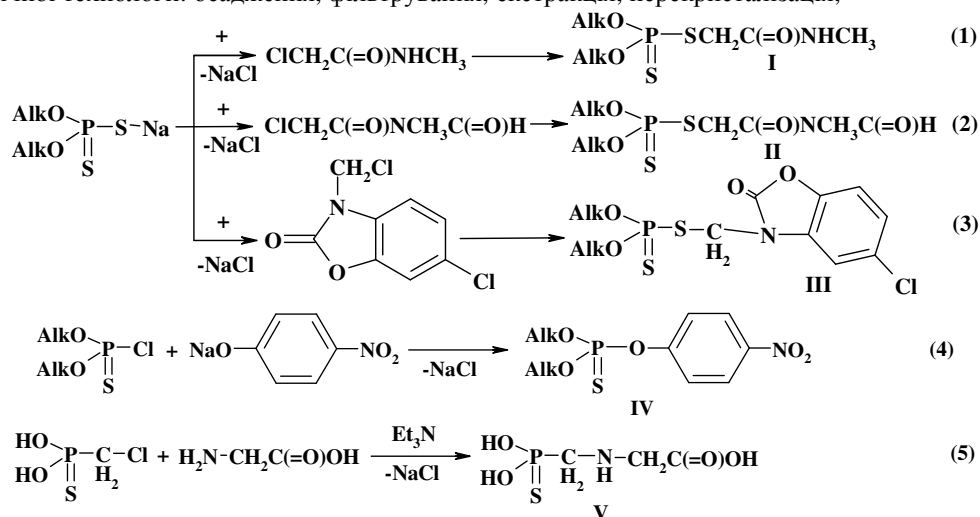
**Таблиця 1 – Показники та класи небезпеки хімічних речовин**

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

Важливим для реагентної переробки ФОП є ґрунтовний аналіз їх промислового синтезу. Адже на останній стадії взаємодії вихідних сполук утворюються ФОП, що конденсуються по зв'язку S-C (фосфамід, антю), S-N(фозолон), P-N(гліфосат), P-O(метафос) згідно до схеми:

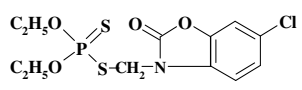
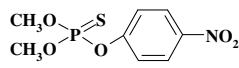
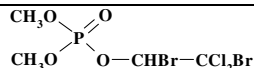
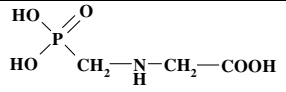
Крім цього положення при реагентній переробці ФОП передбачалось врахування наступних концептуальних положень:

- модифікування діючої речовини ФОП повинно включати найбільш прості хімічні процеси кислотно – основної взаємодії, комплексоутворення, утворення малорозчинних осадів, тощо;
- виділення діючої речовини ФОП або її модифікованої форми повинно базуватись на традиційних процесах хімічної технології: осадження, фільтрування, екстракція, перекристалізація,



**Таблиця 2 – Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики ФОП**

№	Структура та назва препарату	Хімічна назва	T <sub>пл</sub> , °C	Розчинність		Вміст діючої речовини	ЛД <sub>50</sub> щури, мг/кг	Метод аналізу
			T <sub>к</sub> , °C	у воді, г/л	в орг. розч. г/кг (г/л)			
1	$  \begin{array}{l}  \text{CH}_3\text{O} \\    \\  \text{P} \\    \\  \text{CH}_3\text{O} \\    \\  \text{S} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{C} \\     \\  \text{N} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $ фосфамід, рогор, фостіон-ММ, Бі-58, диметоат, дитрол C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	0,0-диметил-S-(N-метилкарбомойл метил) - дітіофосфат	51-52	3,9 %	Д.Р.	1,6% гр. 40% к.е.	100-230	3-5
			107 при 6,6 Па					
2	$  \begin{array}{l}  \text{CH}_3\text{O} \\    \\  \text{P} \\    \\  \text{CH}_3\text{O} \\    \\  \text{S} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{CO} \\    \\  \text{N} \\    \\  \text{CHO} \\     \\  \text{CH}_2  \end{array}  $ антю, форматіон C <sub>6</sub> PH <sub>12</sub> NO <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	0,0-диметил-S-(N-метил-N-формілкарбамоїлметил) дітіофосфат	25-28	М.Р.	Д.Р.	25% к.е.	350-420	6,7
			-					

3	 фосалон, бензофосфат, золон, рубитокс $C_{12}H_{15}ClNO_4PS_2$	S-(6Хлорбензоксизосоліон-2-ил-3-метил)-0,0-диетилдітіофосфат	45-48	0,01	Д.Р.	30% с.п. 35% к.е.	84-108	8
			-				Б	45
4	 метіл-паратіон, метафос, вофатокс, метацид, фолідол $C_8P_{10}NO_5PS$	О,О-диметил-О-(4-нітрофеніл)тіофосфат	35-36	50-55	Д.Р.	20% е.к. 30% з.п. 2,5% дуст	15-35	9
			109 при 6,6 Па				А	-
5	 налед, дибром $C_4H_7Br_2Cl_2O_4P$	1,2-дибром-2,2-дихлоретил-0,0-диметилфосфат	26	Н.Р.	Д.Р.	50% к.е.	430	6,7
			110				-	-
6	 гліфосфат, раундап $C_3H_8NO_5P$	N – (фосфонометил) гліцин	25-26	0,1	П.Р.	36% розч	2060-3600	10
			-				А	-

Примітка: \* Розчинність у воді наведена при 25°C, або при температурі, яка вказана у верхньому індексі.

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, ЛД<sub>50</sub> – доза препарату, яка викликає загибель 50% піддослідних тварин.

Слушно передбачити, що наприклад, при лужному або кислотному гідролізі типових ФОП, що наведені в таблиці, будуть розриватись в першу чергу зв'язки S-C (фосфамід, антио), S-N(фозолон), P-N(гліфосат), P-O(метафос), тому як енергія цих зв'язків буде мінімальною у порівнянні з іншими.

### Висновки

1. Детальний аналіз патентної та спеціальної хімічної літератури показав необхідність нагального знешкодження непридатних до використання ПП із класу ФОП, а також високу їх вибірку біологічну активність до людей, комах, та деяких тварин.
2. Відмічено також, крім метаболізму в живих організмах, цілеспрямованих досліджень реagentного знешкодження ПП із класу ФОП. Так, наприклад, по лужному гідролізу нами знайдено за останні 15 років лише декілька розріднених у цьому плані робіт.
3. Проаналізовано та запропоновано найбільш перспективні схеми reagentної переробки ФОП з урахуванням раніше розглянутих їх фізико-хімічних характеристик.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Пылова Т.Н. Химические средства защиты растений (пестициды). Справочник: - М.: Химия, 1980. – 288с.
2. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987.-712 с.
3. Pesticide Analytical Manual, Food and Drug Administration, Washington, D.C., USA, Vol. I, Table 201-H and section 232.3
4. Manual of Pesticide Residue Analysis, Deutsche Forschungsgemeinschaft, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, FRG (1987), Vol. I, Section Individual Pesticide Residue Analytical Methods.
5. Bottomley, P. & Baker, P.G., Analyst, 109, 85-90 (1984) Multi-residue determination of organochlorine, organophosphorus and synthetic pyrethroid pesticides in grain by gas-liquid and high-performance liquid chromatography
6. Chemistry Laboratory Guidebook, United States Department of Agriculture, Food Safety and Inspection Service, Science Program, Washington, D.C., USA Section 5.005
7. Analytical Methods for Residues of Pesticides in Foodstuffs, P.A. Greve (edit.), 5th edition, Government Publishing Office, The Hague, Netherlands (1988) Part I: Multi-residue Methods
8. Laboratory Manual for Pesticide Residues Analysis in Agricultural Products, compiled by R.B. Maybury, Pesticide Laboratory, Food Production and Inspection Branch, Agriculture Canada, Ottawa, Ont., Canada (1984) (available in English and French).
9. Materials and Methods Used for Pesticide Residues Monitoring in Sweden, Vår Föda, 38, Suppl.2, 79-136 (1986)
10. Westcott. N.D., J Environm. Science and Health 323, 317-330 (1988). Terbufos residues in wheat and barley