

*Тарасова Г.В., канд. хим. наук., доц., НУГЗУ,
Тарахно Е.В., канд. техн. наук., нач. каф., НУГЗУ,
Коврегин В.В., канд. техн. наук., проректор, НУГЗУ*

ОПАСНОСТЬ ХРАНЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ УГРОЗЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

(представлено д-ром техн. наук Куценко Л.Н.)

В работе проанализирована опасность хранения ядохимикатов, размещенных на складах Украины. Приведены характеристики наиболее распространенных химикатов, рассмотрены некоторые последствия, которые могут возникнуть при нарушениях правил их хранения.

Ключевые слова: пестициды, гидролиз пестицидов, разложение, пожароопасные свойства

Постановка проблемы. По данным ЮНЕСКО, пестициды в общем объеме загрязнения биосферы Земли занимают 8-9 место после таких веществ как нефтепродукты, поверхностно-активные вещества, фосфаты, минеральные удобрения, тяжелые металлы, оксиды азота, серы и другие соединения [1]. Понятие пестициды обозначает химические вещества, используемые для уничтожения вредных для человека организмов, и включает в себя ряд других терминов, таких как инсектициды, фунгициды, гербициды, бактерициды и др., которые предназначены для истребления отдельных групп организмов или вредителей. Несмотря на то, что пестициды составляют незначительную часть общей массы загрязнителей, поступающих в окружающую среду, они могут быть очень опасными вследствие их высокой биологической активности. Использование пестицидов неизбежно отрицательно влияет на экосистемы любого уровня и на здоровье человека, т.е. это один из самых опасных факторов загрязнения окружающей среды. В связи с введением законодательных мер [2], многие химические препараты запрещены к использованию в сельском хозяйстве, что привело к возникновению серьезной проблемы хранения и утилизации химических удобрений и ядохимикатов, потерявших свои потребительские качества, а также запрещенных к использованию.

В настоящее время объем пестицидов, используемых ежегодно в мировой практике, достигает свыше 2 млн. т, а также значительный объем неиспользованных пестицидов находятся в различных хранилищах. Экологическая ситуация, которая складывается на Украине в связи с накоплением пестицидов, вызывает особую тревогу. Накопление пестицидов на территории Украины началось еще в советское время, когда их количество, поставляемое на сельхозпредприятия, значительно превышало объемы использования. По состоянию на начало 2010 г. общее количество химически опасных агрохимикатов, хранящихся и размещенных с разной степенью концентрации по всей территории Украины, составляло 14 646,7 т, которые складировались на 2373 складах. Их уничтожение представляет собой серьезную проблему, но и хранение не менее проблематично: состояние многих хранилищ и условия хранения крайне неудовлетворительные. Так, из 157 исследованных складских помещений, в которых хранятся пестициды; 28 – находятся в хорошем состоянии, 84 – в удовлетворительном, а 45 – в неудовлетворительном состоянии.

Ассортимент и количество запрещённых или непригодных к использованию (с превышенным сроком хранения) пестицидов постоянно возрастает, целостность тары в процессе хранения постепенно нарушается, а исчезновение маркировок пополняет массу обезличенной продукции. Подобные вещества, которые чаще всего являются химически опасным и горючим, в настоящее время скапливаются в больших количествах, как на закрытых складах, так и открытых площадках в металлических или бетонных контейнерах. При этом допускается хранение агрохимикатов без учета их физико-химических свойств, при повышенных температурах, во влажной среде, при контакте с окислителями и другими химически активными веществами. Под действием атмосферных осадков возникает опасность попадания таких средств в окружающую среду. Это влечет за собой не только загрязнение грунтов, поверхностных и подземных вод, но и приводит к образованию токсичных смесей, повышению экологической и пожарной опасности складов вследствие протекания химических превращений, сопровождающихся термическим разложением, гидролизом исходных веществ или образованием токсичных и горючих продуктов [3].

Постановка задачи и ее решение. Задачей данной работы является прогнозирование последствий чрезвычайных ситуаций, связанных с неправильным хранением пестицидов. Для этого не-

обходимо проаналізувати фізико-хімічні та пожежоопасні властивості найбільш поширених в Україні пестицидів та ядохімікатів з точки зору виникнення пожежі та можливого токсичного впливу на навколишнє середовище [4], [5].

Хімічна активність гербицидів визначається їх будовою, характером розподілу зарядів, полярністю та здатністю розкладатися або диссоціювати в різних середовищах з утворенням іонів. Молекули гербицидів в більшій або меншій мірі поляризовані або іонізовані, тому вони можуть зв'язуватися з різними речовинами (органічними та неорганічними) дипольними або іонними зв'язками. Характер внутрімолекулярних зв'язків та внутрімолекулярний розподіл зарядів в значній мірі визначають адсорбцію гербицидів на поверхні різних об'єктів взаємодії, а також їх схильність до хімічного взаємодію, гідролізу та розкладу під впливом різних факторів.

Так при попаданні вологи в контейнери, що містять пестициди, відбувається гідроліз хімікатів та проникнення в навколишнє середовище. Також можливе взаємодію вторинних продуктів гідролізу або розкладу декількох пестицидів.

Відрізняють кислотні та лужні гербициди, електролітична диссоціація або гідроліз яких впливають на рН розчинника (води), а утворюються в результаті диссоціації аніони або катіони зв'язуються різними ділянками адсорбентів завдяки наявності негативних та позитивних поверхневих зарядів.

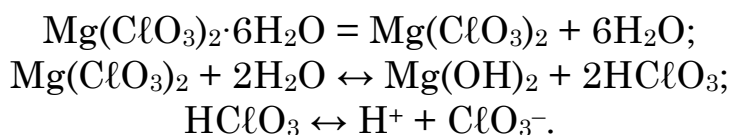
До кислотних гербицидів належать галогенізовані ароматичні, ароматичні карбонові, феноксиалканкарбонові кислоти та похідні фенолу. В недиссоційованому стані вони адсорбуються в вигляді молекул, але в присутності вологи диссоціюють з утворенням катіона H^+ та гербицидного аніона. Однак, необхідно врахувати, що в практиці найбільш часто використовують гербициди не в вигляді кислоти, а в вигляді їх солей (в основному утворені лужними металами) або складних ефірів. До числа таких гербицидів належать, зокрема, ТХА, далапон, 2,4-Д, ДНОК та ДНБФ. В водній середі або в присутності вологи солі кислотних гербицидів диссоціюють на катіони металу та гербицидні аніони, при гідролізі складних ефірів також утворюються аніони.

Щелочные гербициды, контактируя с водой, поглощают ионы водорода (протоны) по схеме $[N: + H-OH \rightarrow [N:H + OH^-]$, выступают как катионы, то есть при их гидролизе создается щелочная среда.

Выделяют группу гербицидов, которые не диссоциируют на катионы и анионы, в нейтральной или слабо щелочной среде адсорбируются в виде молекул (например, динитроанилины, мочевины, триазины, урацилы). В кислотной же среде они захватывают протон, и в дальнейшем механизм их адсорбции не отличается от адсорбции катионов.

При хранении пестицидов на открытых участках не только влага оказывает воздействие на гербициды, но также и воздействие ультрафиолетовых лучей и повышенной температуры, в результате чего с различной интенсивностью происходит химическое и термическое разложение пестицидов. Под воздействием окружающей среды в молекулах разрываются связи углерод – углерод, углерод – водород, водород – кислород и кислород – водород. Эти факторы необходимо учитывать при длительном хранении химикатов.

Так, например, пестицид под названием «Дегикан» ($H_{12}ClMgO_{12}$) легко разрушается под действием воды по схеме



В результате гидролиза образуется хлористая кислота $HClO_3$, что приводит к снижению pH.

Особенно опасными высокотоксичными пестицидами являются хлорорганические, ртутьорганические и фосфорорганические соединения, а также нитросоединения.

Галогенсодержащие соединения.

Из наиболее опасных веществ на украинских складах хранятся хлорсодержащие органические пестициды, к которым можно отнести не только отдельно выделенные хлорорганические пестициды, но и хлорпроизводные карбоновых кислот, галогенопроизводные фенола и т.д. Они обладают высокой способностью к накоплению в живых тканях (биоаккумуляция) и высокой токсичностью, поэтому в настоящее время их использование и производство во многих странах запрещено. На складах количество галогенсо-

держущих пестицидов остається опасно высоким. Среди наиболее распространенных можно указать такие пестициды:

Бромэтан – этилбромид C_2H_5Br . Горючая жидкость, молярная масса 108,97 г/моль; температура кипения (t_{kun}) 38,3 °С; температура вспышки ($t_{всп}$) минус 12 °С, температура самовоспаления ($t_{св}$) 510 °С; концентрационные пределы распространения пламени 6,0 - 10,0 % об.

ТУР – хлорэтилтриметиламмонийаммоний хлорид $C_5H_{13}NCl_2$. Порошок хорошо растворимый в воде, гидролизуется, молярная масса 157,64 г/моль; $t_{пл} = 69,2$ °С; $t_{kun} = 113$ °С

Гамма-гексан-гексахлорбензол, C_6Cl_6 . Твердое вещество, молярная масса 284,78, $t_{пл} = 227$ °С. При нагревании разлагается с выделением высокотоксичным паров хлоридов.

ДДТ – дихлордифенилтрихлорметилметан (1,1,1-Трихлор-2,2-бис(п-хлорфенил)этан) $C_{14}H_9Cl_5$. Обладает высокой устойчивостью к разложению, вследствие чего накапливается в почве, растениях, организме животных, что вызывает опасность хронического отравления.

Хлорпикрин – нитротрихлорметан CCl_3NO_2 . Горючая жидкость, молярная масса 164,38 г/моль; $t_{пл} = 69,2$ °С; $t_{kun} = 113$ °С, летучесть при 20 °С 164,36 мг/л.

Галогенсодержащие соединения легко подвергаются гидролизу, а при повышении температуры разлагаются с выделением продуктов повышенной токсичности. Бромэтан имеет низкую температуру кипения, легко создает взрывоопасные газоздушные смеси. ДДТ разлагается на свету, вступает интенсивно в реакцию с водой (реакция гидролиза) при повышенных температурах с выделением ядовитого хлористого водорода HCl , а при контакте с катализирующими солями железа повышается скорость разложения, что обуславливает очень высокую его токсичность.

Особенно опасен хлорпикрин, т.к. он летуч, на свету становится зеленовато-желтым, что обусловлено частичным его разложением с образованием молекулярного хлора и оксидов азота. Концентрация хлорпикрина 0,01 мг/л вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей, которое проявляется в виде рези и боли в глазах, слезотечения и мучительного кашля. Концентрация 0,05 мг/л непереносима и, кроме того, вызывает тошноту и рвоту. В дальнейшем развиваются отек легких, кровоизлияния во внутренних органах. Смертельная концентрация хлорпикрина при экспозиции 1 мин. - 20 мг/л.

При повышении температуры до 400-500 °С хлорпикрин разлагается с выделением фосгена (COCl) и хлористого нитрозила, обладающих удушающим действием



Дихлоральмочевина $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$. Горючий порошок, нерастворим в воде, хорошо растворим в спирте и ацетоне. Окисляется кислородом воздуха при повышенных температурах с выделением окислов азота и хлористого водорода.

Гранозан – смесь, основным действующим веществом которой является этилмеркурий хлорид $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{HgCl}$. Кристаллическое вещество со специфическим запахом, $t_{\text{пл}} = 192$ °С. Легколетуч, слабо растворяется в воде, накапливается в организме. Пары гранозана в 2 раза токсичнее паров ртути.

Азотсодержащие соединения.

2,4 Д аминная соль – аминная соль 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (молярная масса 221,04 г/моль; $t_{\text{кун}} = 160$ °С; $t_{\text{пл}} = 141$ °С). При гидролизе в водной среде возможно образование высокотоксичных производных диоксина (ЛД₁₀₀ 0,08-0,2 мг/кг), хлорфенола и гликолевой кислоты.

Нитрофен – смесь продуктов прямого нитрирования каменноугольных фенолов $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$: 2-нитрофенол (молярная масса 139,1 г/моль; $t_{\text{пл}} = 45$ °С; $t_{\text{кун}} = 214$ °С; $t_{\text{всп}} = 77$ °С, $t_{\text{св}} = 460$ °С), 4-нитрофенол (молярная масса 139,1 г/моль; $t_{\text{пл}} = 113$ °С; $t_{\text{кун}} = 279$ °С; $t_{\text{всп}} = 160$ °С, $t_{\text{св}} = 480$ °С, нижний концентрационный предел распространения пламени аэровзвеси 30 г/м³; максимальное давление взрыва 18 МПа; максимальная скорость нарастания давления 103 МПа/с.).

Атразин – сложный состав, основой которого является 2-хлор-4-этиламино-6-изопропиламино-симм-триазин. Горючий смачивающийся порошок, $t_{\text{св}} = 520$ °С; нижний концентрационный предел распространения пламени аэровзвеси 90 г/м³.

Особенность строения нитрогруппы в молекулах нитросоединений обуславливает их нестабильность и склонность к разрушению. Атомы углерода и водорода могут быть превращены в газообразный диоксид углерода и пары воды только за счет атомов кислорода, входящих в нитрогруппу, а атом азота – в молекулярный азот. Поэтому они неустойчивы и могут взрываться от удара, трения и сотрясения, повышения температуры.

Вещества со смешанными функциональными группами.

Трефлан – 2,6-динитро-4-трифторметил-N,N- диропиланилин $C_{13}H_{16}O_4N_3F_3$. Оранжевый порошок, молярная масса 335,28 г/моль; $t_{пл} = 46-47\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{всн} = 155\text{ }^\circ\text{C}$, нижний концентрационный предел распространения пламени аэровзвеси 18 г/м³.

Эптам – N,N-дипропилтиокарбамат $C_9H_{19}NOS$. Горючая жидкость, молярная масса 189,3 г/моль; $t_{кип} = 232\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{всн} = 108\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{св} = 245\text{ }^\circ\text{C}$; концентрационные пределы распространения пламени 0,78–5,1% об.

Цинеб – смачивающийся порошок, основным компонентом которого является этиленбисдитиокарбамат цинка. $t_{пл} = 140\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{св}$ аэрогеля = 260 °C, аэровзвеси – 455 °C, нижний концентрационный предел распространения пламени аэровзвеси 200 г/м³.

Бурефен – 3-толилкарбаминовой кислоты 3-(N-метоксикарбониламино)фениловый эфир (3-метоксикарбаниламинофенил-N-(3-метилфенил)-карбамат. Карбаматы – соединения общей формулы $R'R''N_2COOR$, где R' и R'' – H, Alk, Ar; R – Alk, Ar являются эфирами неустойчивой карбаминовой кислоты H_2NCOOH и ее N-замещенных соединений. Бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в органических растворителях, гидролизуеться до соответствующих спиртов, аминов (или аммиака) и CO_2 .

Бензофосфат (фозалон, залон, афнор) (0,0 – диэтил – S – (- 6 – хлор - бензоксазолинонилметил) – дитиофосфат $C_{12}H_{15}O_4NS_2ClP$. Горючая жидкость, молярная масса 367,8 г/моль; $t_{пл} = 47\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{всн} = 167\text{ }^\circ\text{C}$. При нагревании выше 180 °C наблюдается самонагревание продукта, при горении бурно разлагается с выделением большого количества газообразных веществ; при этом в закрытом помещении не исключена возможность взрыва.

Ацетал – смачивающийся порошок, основным действующим веществом которой является ацетилцистеин (производное аминокислоты цистерна) $C_5H_9NO_3S$. Горючий порошок, легко растворимый в воде.

Даконил (хлороталонил) – 2,4,5,6-тетрахлоризофталодинитрил $C_8Cl_4N_2$. Белое кристаллическое вещество без запаха, горючее, молярная масса 265,9 г/моль, $t_{пл} = 250\text{ }^\circ\text{C}$. Растворимость в воде 0,6 мг/л, умеренно растворим в большинстве органических растворителей.

ДНОК – технический продукт, содержащий не менее 95 % основного вещества 4,6-динитро- о-крезол $C_7H_6N_2O_5$. Горючий кри-

сталлический порошок, молярная масса 199,18 г/моль, $t_{пл} = 85,5$ °С, $t_{св}$ аэрогеля = 325 °С, нижний концентрационный предел распространения пламени аэровзвеси 30 г/м³. Растворимость в воде 0,013%, хорошо растворим в большинстве органических растворителей. Со щелочами и аммиаком дает хорошо растворимые в воде феноляты. ПДК в воздухе рабочей зоны 0,05, в атмосферном воздухе 0,003 мг/м³, в воде санитарно-бытового назначения 0,006, в воде водоемов 0,002 мг/л.

Наличие различных функциональных групп приводит к тому, что при гидролизе выделяются различные токсичные вещества: аммиак, сероводород, диоксид серы и др. При повышении температуры могут разлагаться с выделением токсичных оксидов азота и углерода.

Вывод. Таким образом, можно сделать вывод, что изменение условий хранения пестицидов или воздействие внешней среды могут резко увеличить химическую активность препаратов. Основными факторами усиления активности препаратов являются: повышение температуры в результате химических реакций, механических, погодных и других явлений; взаимодействие с водой или ее парами; взаимодействие с другими химически активными веществами или окислителями (кислотами, окислами, щелочами, металлами, галогенами и т.д.). В результате воздействия перечисленных факторов возможны образования пожаро- и взрывоопасных смесей, твердых, жидких и газообразных легковоспламеняющихся веществ; выделения количества теплоты, достаточного для самовозгорания горючих материалов, образования веществ, обладающих окислительными свойствами; самовозгорания или взрывные разложения участвующих в реакции препаратов или продуктов разложения; выделения сильно ядовитых веществ. Предупреждение пожаров и взрывов на складах пестицидов основывается, в первую очередь, на знании их поведения при повышенных температурах, воздействии воды, контакте с окислителями, что и обуславливает безопасные условия их хранения, транспортировки и применения.

Анализ сложившейся на Украине ситуации накопления пестицидов подтверждает необходимость научного поиска и разработки новых способов их утилизации, а также разработку альтернативных средств защиты растений, которые имеют природоохранную направленность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агроэкология. Полтава, 2008 // Писаренко В.Н., Писаренко П.В., Писаренко В.В. /
2. Закон України «Про пестициди і агрохімікати». Введено в дію Постановою ВР N 87/95-ВР від 02.03.95 р.
3. Н.Ф. Феймерс. Природопользование. М: «Мысль», 1990, 637 с.
4. Справочник по пестицидам: Гигиена применения и токсикология. Киев: Урожай, 1986.
5. Баратов А.Н., Андрианов Р.А., Корольченко А.Я. и др. Пожарная опасность строительных материалов М: Стройиздат, 1988. nuczu.edu.ua

Тарасова Г.В., Тарахно О.В., Коврегин В.В.,

Небезпека зберігання пестицидів з точки зору загрози забруднення навколишнього середовища

У роботі проаналізована небезпека зберігання ядохімікатів, розташованих на складах України. Наведені характеристики найбільш поширених хімікатів, розглянуто наслідки, які можуть виникнути внаслідок порушення правил їх зберігання.

Ключові слова: пестициди, гідроліз пестицидів, розкладання, пожежонебезпечні властивості

Tarasova G.V., Tarachno E.V., Kovregin V.V.

Danger of pesticide storage from point of view of the threat of environmental pollution

The risk of pesticide storage, placed in the warehouse of Ukraine, is analyzed in this work. The characteristics of the most common chemicals are resulted, some of the consequences that may occur for violations of rules for their storage are considered.

Key words: pesticides, pesticide hydrolysis, decomposition, fire-dangerous properties