

ПРОБЛЕМИ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛИШКІВ НЕПРИДАТНИХ ПЕСТИЦИДІВ У ПРОДУКТАХ ПІРОЛІЗУ

О.Ю. Мараховська, О.В. Павленко, А.Н. Корнієнко
*Шосткинський інститут Сумського державного університету,
м. Шостка*

Вивчено спосіб визначення вмісту хлорорганічних сполук у ґрунтах і шлаках після термічного знешкодження непридатних пестицидів, що базується на хроматографуванні хлорвмісних пестицидів у тонкому шарі оксиду алюмінію чи на пластинках для тонкошарової хроматографії в різних системах рухливих розчинників після екстракції з досліджуваних зразків і концентрації екстрактів. У ході аналізу виявлена присутність у продуктах піролізу хлорорганічних сполук невизначеної будови

У зв'язку з інтенсивною хімізацією сільського господарства великого значення набуває проблема використання пестицидів. У результаті їх тривалого застосування відбувається нагромадження в ґрунті пестицидів та їх метаболітів. За рахунок міграції з ґрунту забруднювачі попадають у водойми, де можуть сорбуватися гідробіонтами чи донними відкладеннями. Джерелами пестицидів також можуть бути накопичувачі підприємств, що виробляють пестициди і пестицидні препарати, а також займаються їх знешкодженням. Оскільки водні рослини і риби здатні накопичувати пестициди, то утворюється такий ланцюг: ґрунт - вода - зоофітопланктон - риба - людина. Зважаючи на це, проблема утилізації непридатних пестицидів є дуже актуальною.

Термічні (вогневі) способи знешкодження органічних та органомінеральних відходів, за якими вони окиснюються до H_2O , CO_2 , HCl , N_2 , оксидів N_2 та інших простих речовин, широко використовуються для зменшення техногенного впливу накопичених пестицидів на навколишнє середовище. Однак важливою проблемою при їх застосуванні є неповне розкладення хлорорганічних сполук та утворення вторинних забруднювачів [1]. Тому, задача визначення у ґрунті та шлаках, отриманих після знешкодження відходів, залишкових кількостей пестицидів і їх метаболітів є одним з основних питань при вирішенні завдань, пов'язаних зі зменшенням забруднення навколишнього середовища.

Як пестициди використовують речовини, функціональні групи яких містять атоми галогенів, фосфору, азоту і сірки [2]. До групи хлорвмісних пестицидів відносять хлорпохідні аліфатичного й ароматичного рядів (гексабутадиен, гексахлорциклогексан (ГХЦГ), ДДТ, метоксихлор та інші), хлоровані арилоксіалкілкарбоніві, арилалкілкарбоніві чи аліфатичні карбоніві кислоти, а також їх похідні (пропанід, далапон). Окрему групу складають хлорорганічні триазини (симазин, атразин).

У наш час еколого-аналітичний контроль органічних сполук у ґрунтах ґрунтується на пробопідготовці і концентруванні та подальшому хроматографічному визначенні частини нормованих компонентів у суміші екстракту. Аналіз ґрунту звичайно передбачає вилучення і концентрування, очищення концентрату, ідентифікацію і кількісне визначення пестицидів. Вибір методу концентрування визначається кількістю проби ґрунту, концентрацією пестициду і чутливістю кінцевого методу визначення. У даній роботі пройшли апробацію ряд методів визначення хлорвмісних органічних пестицидів (ХОП) у продуктах

піролізу відходів, обрані оптимальні засоби та режими екстракції та концентрування.

Метою дійсного дослідження є вивчення можливості визначення сумарного вмісту хлорорганічних домішок у продуктах термічної переробки непридатних пестицидів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Аналіз наданих зразків первинних відходів та шламового матеріалу було проведено з використанням декількох стандартних методів вилучення та концентрування [3]. Перед дослідженням проведена підготовка зразків шляхом підсушування до постійної маси і ретельного перемішування для забезпечення усереднення.

При дослідженні способів вилучення з ґрунтів та шлаків ХОП були використані як розчинники гексан, гексан у суміші з ацетоном (1:1), екстракція проводилася як з повітряно-сухих зразків, так і з попереднім вилученням пестицидів 1% розчином хлориду амонію. Вилучення проводилося у режимах механічного перемішування, струшування та відстоювання без перемішування. За результатами досліджень був обраний оптимальний метод екстракції хлорорганічних сполук гексаном у режимі відстоювання протягом 48 годин при температурі 18 – 20 °С. Проби фільтрувалися, залишок на фільтрі промивали гексаном. Особлива увага приділялася чистоті розчинника. Так, гексан, що застосовується для екстракції ізомерів ГХЦГ, рекомендується двічі обробляти концентрованою H_2SO_4 , а потім відганяти над сумішшю солей Na_2CO_3 і Ag_2SO_4 . Екстракцію часто поєднують з упарюванням на роторному випарнику чи апараті Кудерна-Даніша, однак при випарюванні екстрактів ХОП у роторному випарнику спостерігаються значні їхні втрати, тому концентрація мікрокількостей органічних речовин проводилася у апараті Снайдера, після чого концентрат аналізували методом тонкошарової хроматографії (ТШХ). Тонкошарова хроматографія рекомендована ІЮПАК як селективний метод визначення найбільш важливих класів пестицидів. Цей метод застосовується для аналізу рослин, ґрунтів, води, на його основі розроблено ДСТУ [4].

Хроматографію в тонкому шарі проводили на різного роду сорбентах і в різних рухливих фазах (РФ). Був застосований метод висхідної хроматографії на СГ і Al_2O_3 , а також змішаних шарах. Досліджуваний розчин і розчини стандартних сполук (ДДТ, ДДЕ, ГХЦГ, 2,4-Д та ін.) наносили на хроматографічну пластинку і розділяли в системі розчинників. Використовували готові пластинки Sorbfil (силікагель ТСХ-1ВЄ) з попередньою обробкою AgNO_3 та о-толдіном, а також активований оксид алюмінію на скляній підложці. Як РФ були використані гексан, суміш гексану з ацетоном (6:1), суміш гексану з діетиловим ефіром (49:1).

При поділі ХОП довжина шляху елюювання становила 10 см. Для виявлення пестицидів були використані такі методики: обприскування пластинок аміачно-ацетоновим розчином AgNO_3 із подальшим УФ-опроміненням; УФ-опромінення СГ пластинок, оброблених о-толдіном; вплив на шар пари йоду; послідовне обприскування розчинами AgNO_3 , формаліну, KOH в метанолі та H_2O_2 з HNO_3 з подальшим УФ-опроміненням; термічне проявлення пластинок при температурі 200 °С. Зіставлення ефективності виявлення місць локалізації ХОП показало доцільність використання більш економічного та менш трудомісткого способу термічного проявлення пластинок ТШХ.

Ідентифікацію хлорорганічних сполук проводили відповідно до стандартного набору за значеннями R_f , оскільки при поділі утворюється кілька плям, де кожна вихідна сполука характеризується величиною R_f . Такий метод допомагає ідентифікувати пестициди в суміші із

природними сполуками. При визначенні ХОП вплив ПХБ, що заважає, можна усунути двовимірним хроматографуванням.

Кількісна оцінка в методі ТШХ може здійснюватися різними способами. При видаленні частини сорбенту з нанесеною на нього плямою і елююванні досліджуваної речовини вилучення ніколи не буває кількісним. Втрати пестицидів, що вилучаються із шарів СГ при використанні екстракції, становлять близько 45-55 %. При обробці суспензії СГ ультразвуком ступінь вилучення підвищується до 85-95 %. Елюати, як правило, аналізують фотометрично, однак запропоновані й інші методи: ІЧ-спектроскопія, полярографія і потенціометричне титрування.

Частіше для напівкількісного або кількісного визначення застосовують метод, що ґрунтується на порівнянні площі досліджуваної плями на ТШХ-пластинці з площею стандарту. Похибка при цьому варіюється від 5 до ± 25 %. Як правило для розрахунку використовують залежність між площею плями (чи зони) і вмістом у ній аналізованої речовини. При дослідженні різних способів вираження цього співвідношення розроблений метод, що ґрунтується на тому, що на будь-якій кривій можна знайти короткі ділянки з лінійною залежністю (у межах $\pm 20\%$ вимірюваної величини). Для більшості ХОП лінійна залежність між площею плями і вмістом у ньому речовини спостерігалася в межах 20-30 мкг у плямі. При більшому вмісті препарату варто використовувати пропорційну частину досліджуваного екстракту.

Кількісне визначення здійснювали порівнянням площі плям проби і стандартних розчинів. Кількість препарату в пробі (X, мг/кг) обчислюють за формулою

$$X = A_1 S_2 / P S_1,$$

де A_1 – вміст препарату в стандартному розчині, мкг; S_1 – площа плями стандартного розчину, мм^2 ; S_2 – площа плями проби, мм^2 ; P – маса досліджуваної проби, г.

Зіставлення ефективності визначення слідів ХОП методами ГРХ і ТШХ на шарах СГ і Al_2O_3 (рухлива фаза гексан+ацетон(6:1), індикатор аміачно-ацетоновий розчин AgNO_3 або термічне проявлення) показало, що чутливість визначення дуже висока. Наприклад, ГХЦГ можна визначати на рівні 0,05 мкг у пробі. Найчастіше на ТШХ-пластинках удається виявити сполуки, що не виявлялися ГРХ-методом. Ефективність поділу, експресність визначення і високу чутливість забезпечує високоєфективна ТШХ, що застосовується для визначення пестицидів.

РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

У результаті досліджень 28 зразків відходів, що є продуктами піролізу, обраним методом ТШХ виявлена присутність хлорорганічних залишків, які були ідентифіковані за стандартним набором, а саме - ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, ДДТ, ДДЭ, альдрин, ліндан, гептахлор, метоксихлор та інші. Крім того, були виявлені хлорорганічні сполуки невизначеного складу, які є, вірогідно, вторинними забруднювачами, тобто продуктами трансформації та деструкції первинних забруднювачів.

У результаті досліджень вихідних відходів виявлена присутність нормованих хлорорганічних сполук у кількості, що набагато перевищує ПДК [5]. Наприклад, α -ГХЦГ у кількості до 27,5мг/кг, γ -ГХЦГ- до 11,25мг/кг, ДДЭ - до 5,85мг/кг, а також альдрин, ліндан, гептахлор та інші. При цьому необхідно відзначити присутність хлорорганічних залишків невстановленої будови в кількості до 30 мг/кг.

Проведення аналізу шлаків, отриманих у результаті піролізу непридатних пестицидів, не виявило присутності нормованих

хлорорганічних сполук у більшості зразків. Але водночас було виявлено присутність хлорорганічних речовин невідомої будови. На підставі дослідів можна припустити наявність окиснених продуктів, з чого можна зробити висновок про можливі трансформації вихідних хлорорганічних сполук і присутність продуктів, будову яких зазначеними методами установити неможливо.

Таким чином, у результаті проведеного дослідження була вивчена можливість аналізу та обраний оптимальний спосіб визначення вмісту хлорорганічних сполук у ґрунтах і шлаках після термічного знешкодження відходів пестицидів, що базується на хроматографуванні хлорвмісних пестицидів у тонкому шарі оксиду алюмінію чи на пластинках Sorbfil (силікагель ТСХ-1ВЄ) у різних системах рухливих розчинників.

Обраний нами метод визначення характеризується економічністю та низькою трудомісткістю. Перевагами є також ефективність поділу, експресність визначення і висока чутливість цього методу. Виходячи з результатів проведеного аналізу продуктів піролізу, необхідним є проведення додаткових досліджень з оптимізації процесу термічного знешкодження непридатних пестицидів та подальшого допрацювання методів аналізу отриманих шлаків.

SUMMARY

PROBLEMS OF DEFINITION OF THE ODDMENTS OF UNSUITABLE PESTICIDES IN PYROLIZED SPECIES

The way of definition of the contents organochlorine connections in sols and slags after thermal neutralization of unsuitable pesticides, whether based on chromatographic fractionation of organochlorine pesticides in a shallow layer of adamant on plates for a thin-layer chromatography in different systems of mobile solvents after extraction from researched samples and concentration of extracts is investigated. During the analysis presence at pyrolyzed species organochlorine connections of a uncertain structure is revealed.

Keyword: organochlorine pesticide, pyrolysis, slag test

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- 1 Ковальчук О.В., Сербін В.В. Дослідження процесу переробки непридатних пестицидів термічним методом / Збірник наукових праць «Міжнародна науково-практична конференція. Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин». – Черкаси: 2004. – С. 210-211.
- 2 Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. – М.:Химия, 1974. – 767 с.
- 3 Старилова С.В., Дедков Ю.М. Методы определения хлор- и фосфорсодержащих пестицидов в воде. Обзор. Заводская лаборатория, 1988. №5. С. 4-14.
- 4 Методические указания по определению хлорорганических пестицидов в воде, продуктах питания, кормах и табачных изделиях методом хроматографии в тонком слое., № 2142-80 от 28.01.1980г.
- 5 Беспамятов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: Справ очник. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.

Мараховська О.Ю., канд. техн. наук, доцент;

Павленко О.В.;

Корнієнко А.Н.

Надійшла до редакції 8 лютого 2008 р.