## Екологічна геохімія

УДК 632.154:632.95:004.82

## Состояние и пути решения проблемы утилизации пестицидов

Киселев Н. Н., Филатов В. Ф., Пащенко А. А. Украинский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт горной геологии, геомеханики и маркшейдерского дела НАН Украины (УкрНИМИ), Донецк Е-mail: ukrnimi@ ukrnimi.donetsk.ua.

Проянализирована ситуация, сложившаяся в сфере обращения с пестицидами. Приведены данные по условиям хранения непригодных для применения и запрещенных пестицидов. Рассмотрены известные способы утилизации пестицидов. Определена новая концепция утилизации.

Вступление. Одно из направлений роста производства сельскохозяйственной продукции в количествах, необходимых для обеспечения достаточным питанием увеличивающегося населения Земли, — снижение потерь урожая, связанных с вредителями и болезнями растений. Совместное их воздействие снижает урожайность на 25–40 % [7]. Решение этой задачи обеспечивается применением пестицидов — химических средств защиты растений. К настоящему времени разработаны и используются в мировой практике около трехсот пестицидов. Их производство возрастает из года в год.

Вместе с тем, наряду с положительным эффектом их применения существует и негативный фактор: пестициды — потенциальные носители экологической угрозы. Большинство известных пестицидов — высокотоксичные вещества, что требует жесткого соблюдения специальных методов их применения, условий хранения и утилизации.

В силу определенных общественно-экономических процессов, происходящих в Украине, да и на всем постсоветском пространстве последние 15 лет, сложилась неблагоприятная обстановка в сфере хранения и утилизации пестицидов. По данным Межведомственного экологического центра Национальной академии наук и Минэкобезопасности Украины [5], только на складах агропромышленного комплекса находится 15 тыс. тонн непригодных пестицидов. Они хранятся на 4000 необорудованных складах, с грубыми нарушениями экологической и санитарной безопасности. Только в Донецкой области, по данным Донецкой государственной станции защиты растений, насчитывается 288 складов, на которых размещена 821 т пестицидов, из них 128 - препараты, запрещенные к применению. Среди них выделяются содержащие, %: хлор - 40,3, азот - 19, серу - 12,9, фосфор -8,9, мышьяк -2,69, ртуть -2 и фтор -0,5.

Практически все складские помещения построены в 1960–1970 гг., 22 % из них разрушены, 70 % — не соответствуют требованиям санитарных норм. В некоторых хозяйствах пестициды хранятся в неприспособленных помещениях, а иногда и под открытым небом. Значитель-

ная часть складов расположена в водоохранных зонах и в местах с высоким уровнем грунтовых вод. Под воздействием ветра, солнца, дождя и снега пестициды разлагаются. Продукты разложения загрязняют воздух, почву и попадают в подземные воды. Шлейф загрязнения, как правило, распространяется на значительное расстояние от источника. При этом в естественных условиях могут образовываться новые высокотоксичные соединения. Все это может привести к непредсказуемым, катастрофическим последствиям.

Решение возникшей проблемы должно осуществляться по двум направлениям: реконструкция складского хозяйства и утилизация накопленных объемов запрещенных к применению и непригодных пестицидов. Приоритетной и требующей скорейшей реализации является ликвидация пестицидов.

Известны такие основные способы утилизации пестицидов: химический, микробиологический, сжигание, термохимический, иммобилизация.

Химический способ утилизации заключается в очистке пестицидов с использованием сложных реагентов на специальном стационарном оборудовании по схеме: озонирование, коагуляция, ионный обмен [2]. При этом имеет место значительная эмиссия загрязняющих веществ по всей технологической цепочке.

Микробиологическая утилизация основана на способности различных штаммов микроорганизмов в процессе жизнедеятельности разлагать или усваивать в своей биомассе некоторые органические загрязнители, в результате чего пестициды преобразуются в стабильный продукт, подобный гумусу, который можно использовать для улучшения состава почвы [3]. Этот метод разработан для утилизации фосфорорганических пестицидов, требует отвода земельных участков под компостные ямы и штабеля, а также санитарно-защитные зоны. Характеризуется большой длительностью технологического процесса: 3—4 года для стойких пестицидов типа амидофос, карбофос, фосфамид и др. При этом в процессе биообезвреживания происходит вторичное загрязнение атмосферного воздуха продуктами гниения клеток микроорганизмов – сероводородом и аммиаком.

Сущность наиболее распространенного способа — сжигания — заключается в том, что органические вещества подвергаются высокотемпературному окис-лению атмосферным кислородом до простейших термодинамически устойчивых газообразных продуктов — углекислого газа, воды, оксидов фосфора и серы, хлористого водорода и азота. Перед выбросом в атмосферу содержание этих веществ в отходящих газах снижается до приемлемого уровня с помощью очистных систем. Совершенствованию этого способа в настоящее время уделяется много внимания.

Известен опыт сжигания пестицидов в камерах сгорания ракетных двигателей [8]. При горении ракетного топлива развивается температура 2000–3500°С, при которой любые химические соединения переходят в плазменное состояние и способны к полному окислению.

Один из вариантов — использование плазменных реакторов [1], в которых создается температура до 30000°С и в результате любые химические соединения разлагаются на атомы и ионы.

Определенный интерес представляет комбинированный термохимический метод, разработанный ТОО "Элга" (г. Шостка, Украина) [6]. Подлежащий утилизации хлор-, серо- или фосфорорганический пестицид смешивают с гидролизующим веществом и загружают в реактор емкостью до 60 кг. После герметизации реактора в нем повышают температуру до 200-250°С и давление до 0,4-0,6 МПа, и выдерживают в течение 1-2 ч. При этом начинается процесс выделения пиролизных газов. Далее температуру в реакторе повышают до 5000°С и ведут пиролиз до полного окончания выделения газов, которые высокотемпературное подаются на очистку И (1300-1500°С) каталитическое дожигание.

Известный *метод иммобилизации* пестицидов в различные материалы – бетон, асфальт и т. п. [4] не нашел широкого применения из-за того, что неизвестно, как проявят себя пестициды в условиях длительной интенсивной эксплуатации пестицидсодержащих иммобилизантов.

К сожалению, рассмотренные методы не способны решить в полном объеме существующую проблему утилизации пестицидов. Сложное стационарное оборудова-

Таблица 1 Композиния I

Компонент	Функциональные свойства	Массовая доля, %	Цена 1 кг грн
Пестицид	СО	10	-
Лигнит древесный	Сорбент (за счет поляризационного взаимодействия поглощает токсичные элементы)	25	0,03
Золошлак	Сорбент, заполнитель	25	0,02
Аммиак, 25 % раствор	Перевод пестицида в растворимое состояние, создание щелочной среды	3 .	0,7
Цемент М-400	Связующее	15	0,14
Жидкое стекло	Связующее, ускоритель отвердевания	15	0,47
Вода	Растворение пестицида, перевод массы в пластичное состояние	>7	0,02

ние, большие энергозатраты, необходимость выполнения специальных операций по сбору токсичных пестицидов, погрузке их в вагоны или автотранспорт, транспортировке и разгрузке на заводе-переработчике обусловливают высокую стоимость работ, а несовершенство технологических схем несет в себе потенциальную экологическую угрозу. В результате ежегодное накопление подлежащих утилизации пестицидов значительно превышает количество утилизируемых.

Проблемы утилизации пестицидов общеизвестны. Многие научно-исследовательские и производственные организации занимаются их решением. Однако до настоящего времени нет достаточно эффективного технического решения. Разработка эффективных средств и способов утилизации требует нового подхода как сложная научнотехническая задача.

Прежде всего, с целью снижения степени риска возникновения экологической катастрофы и уменьшения затрат следует отказаться от операций по сбору и транспортировке пестицидов к месту их переработки. Утилизацию пестицидов необходимо производить непосредственно на местах их хранения, в том числе и в полевых условиях. Для этого должна быть разработана простая технология с использованием недорогих, доступных реагентов и несложного стандартного оборудования, учитывающая химико-физические особенности каждого пестицида. Задача сложна и требует проведения специальных фундаментальных и прикладных исследований в рамках единой общенациональной Программы.

Проведенные исследования и результаты. Институтом УкрНИМИ НАН Украины в рамках внутриинститутской поисковой работы были выполнены исследования, в результате которых определена новая концепция утилизации пестицидов, согласно которой весь процесс утилизации осуществляется в два этапа. На первом этапе с помощью специальных реагентов нейтрализуется активная часть пестицида. На втором этапе непрореагировавшие остатки пестицида блокируются связующим веществом, уплотняются и формуются в виде брикетов.

Предложенная концепция апробирована на представителях двух классов пестицидов: галогенпроизводных (хлорсодержащих) – ДДТ и нитрофенолов – ДНОК.

ДНОК – инсектицид с 'ярко выраженной токсичностью при поступлении через дыхательные пути и кумулятивностью. Обладает кожно-резорбтивным действием. Рекомендуемый [9] способ утилизации – захоронение в траншеях с гидроизоляцией, обособлено от других препаратов, в плотно закрытой таре.

ДДТ – инсектицид, высокотоксичный при поступлении через дыхательные пути и кожу, с резко выраженной кумуляцией. Из-за большого периода полу-распада — от 6 до 21 года, с 1970 г. запрещен к применению в сельском хозяйстве. Рекомендуемый [9] способ утилизации — захоронение в траншеях с гидроизоляцией.

На 23 образцах нами были отработаны предполагаемые составы двух нейтрализующих композиций для ДНОК и ДДТ (табл. 1 и 2). Порядок работы при этом следующий. Композиция I — в заранее подготовленную шихту, содержащую лигнит, золошлак и цемент, вводится с тщательным перемешиванием пестицид. Затем вводится раствор аммиака и перемешивается 5—7 минут. После этого добавляется жидкое стекло и вода в количестве, обеспечивающем перевод смеси в пластичное состояние. Полученная масса раскладывается в формы и тщательно виброуплотняется. Через 1 сутки после отвердевания в естественных условиях полученные брикеты извлекают из форм. Спустя 7 суток после набирания ими предварительной прочности полученные таким образом экологически безопасные брикеты, надежно блокирующие нейтрализованный пестицид, можно использовать как крупный заполнитель в технических сооружениях.

Композиция II — пестицид вводится в шихту (лигнит, цемент ГИР-1) и тщательно перемешивается. После этого вводится раствор аммиака и перемешивается 5–7 минут. Затем добавляется вода в количестве, необходимом для перевода массы в пластичное состояние. Далее выполняются те же операции, что и при композиции I.

Полученные таким образом пестицидсодержащие брикеты были исследованы методом тонкослойной хроматографии на остаток действующего вещества.

Результаты анализов показали, что утилизация препарата ДНОК по принятой технологии с использованием композиции I обеспечила снижение его токсичности в 200 раз. Содержание динитроортокреозола снизилось с 40 до 0,2 %. Для пестицида ДДТ композиция I ока-

Композиция II

Таблица 2

Компонент	Функциональные свойства	Массовая доля, %	Цена 1 кг грн
Пестицид	CO	25	-
Лигнит древесный	Сорбент	5	0,03
Аммиак, 25 % раствор	Перевод пестицида в растворимое состояние, создание щелочной среды	5	0,7
Цемент водо стойкий ГИР-1	Связующее	60	0,7
Вода	Растворение пестицида, перевод массы в пластичное состояние	> 5	0,02

залась недостаточно эффективной. Содержание остатка действующего активного вещества существенно понизилось, но при этом еще значительно превышало допустимую концентрацию. Более результативна для ДДТ композиция II. Анализ брикетов, полученных таким образом, показал, что содержание суммы изомеров в них снизилось с 27,85 до 0,3 %.

Выводы. Полученные результаты свидетельствуют о правильности выбранного направления в решении актуальной задачи утилизации пестицидов. Простая технология, недорогие и доступные реагенты, несложное стандартное оборудование позволят выполнять утилизацию непосредственно на местах хранения пестицидов, в том числе и в полевых условиях. Для практической реализации этого решения необходимо углубленное исследование существующей проблемы на высоком научнопрактическом уровне, развитие этой концепции.

- 1. Вайсман Я. И. Плазмохимическая утилизация токсичных органических отходов // Экология и промышленность России. 1998. Октябрь. С. 24—25.
  - 2. Вайсман Я. И. Утилизация хлорорганических пестицидов // Там же. 2002. Декабрь. С. 34-35.
- 3. Інструкція по знешкодженню непридатних фосфорорганічних пестицидів і похідних хлорфеноксиоцтової та карбамінової кислот методом компостування: Затв. Республ. ВНО Укрсільгоспхімія, 12.02.91 р. К., 1991. 35 с.
- 4. Крайнов И. П., Боровой И. А. и др. Ликвидация непригодных пестицидов // Экотехнологии и ресурсосбережение. 1999. № 2. С. 47—52.
  - 5. Крайнов И. П., Скоробогатов В. М. Компостирование непригодных пестицидов // Там же. 2003. № 2. С. 43-46.
  - 6. Мальований М. С. Шляхи утилізації твердих відходів // Екологічний вісник. 2004. Січень—лютий. С. 10–11.
  - 7. Мельников Н. Н. Пестициды. M.: Химия, 1987. 712 c.
  - 8. Федоров Ю. Ф. Утилизация пестицидов, запрещенных к применению // Химия в сельском хозяйстве. 1994. № 3. С. 26.
  - 9. Экология и безопасность: Справочник / Под. ред. Рыбальского Н. Г. М.: ВНИПИ, 1992. т. 1, 2. 305 с.

Проаналізовано ситуацію, що склалася через використання пестицидів. Наведено відомості про умови зберігання непридатних до застосування і заборонених пестицидів. Розглянуто відомі способи утилізації пестицидів. Визначена нова концепція утилізації.

The situation folded in the field of handling pesticides is analysed in the article. Information on the terms of stor-age of useless for application and forbidden pesticides is resulted. The known methods of utilization of pesticides are considered. A new conception of utilization is certain.