УДК 53.043, 53.044

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСЛЕДСТВИЙ РАДИАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЛИНДАН И ДЕЙСТВУЮЩЕЕ ВЕЩЕСТВО ПРЕПАРАТА «ГЕКСАХЛОРАН ДУСТ»

Л.П. Полякова\*, Т.В. Мельникова\*, Н.Н. Лукьянова\*\*

\*Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ МИФИ

249040, Калужская область, г. Обнинск, Студгородок, д.1,

\* \* ФГБУ «НПО «Тайфун»

249038, Калужская область, г. Обнинск, ул. Победы, 4



Рассматривается проблема разработки оптимальных условий радиационной деструкции хлорорганического пестицида гексахлорциклогексана (ГХЦГ) как основного действующего вещества препарата «гексахлоран дуст». Разложение пестицида исследуется для перспективного применения радиационных технологий при утилизации отходов стойких органических загрязнителей (СОЗ), включенных в список, утвержденный Стокгольмской конвенцией в 2001 г. Исследована радиационная стабильность одного из изомеров гексахлорциклогексана ү-ГХЦГ в составе государственного стандартного образца (ГСО) линдана и пестицидного препарата при их γ-облучении (доза 117 кГр, мощность дозы 0,28 Гр/с). Установлено незначительное снижение степени разложения у-ГХЦГ в составе пестицидного препарата по сравнению с линданом. Обсуждаются радиохимические превращения хлорорганического пестицида с привлечением механизмов дехлорирования и стереоизомеризации. Полученные данные свидетельствуют не только о деструкции, но и о возможной трансформации молекул ГХЦГ при их облучении. Пространственные структурные изменения в молекулах  $\gamma$ -ГХЦГ и его изомерах под действием облучения могут быть объяснены таким перераспределением атомов Cl относительно углеводородного цикла, которое обеспечивает энергетически наиболее устойчивое состояние молекулы. Показано, что в результате  $\gamma$ -облучения наименее стабильным является  $\gamma$ -ГХЦГ, способный превращаться в  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеры.

**Ключевые слова:** хлорорганический пестицид, радиационная стабильность, степень разложения, изомеры  $\gamma$ -ГХЦГ,  $\alpha$ -ГХЦГ и  $\beta$ -ГХЦГ, линдан, «гексахлоран дуст», доза  $\gamma$ -излучения, мощность дозы, радиационная деструкция, стереоизомеризация.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Ранее нами исследовалась радиационная устойчивость хлорорганических пестицидов (ХОП) в составе «обезличенного» пестицидного препарата (по итогам идентификации — «гексахлоран дуст») как показатель, определяющий возможность утилизации этих веществ с применением радиационных технологий [1, 2]. Изучалась радиационная деструкция ХОП, отнесенных к списку стойких органических загрязнителей (СОЗ) [3], в условиях, уже применяющихся или планируемых для перспективных технологических

разработок [4]. Один из вариантов реализации такой технологии связан, например, с очищением от остатков пестицидов упаковочного материала [5].

Максимальная эффективность деструкции действующего вещества препарата, исследованная в гетерогенных системах (сухой порошок-дуст, смоченный порошок, водно-щелочная суспензия) после воздействия  $\gamma$ -излучения (доза 44 кГр, мощность дозы 0,46 – 0,51 Гр/с), наблюдалась в водно-щелочной суспензии. Суммарное значение степени разложения ХОП в составе действующего вещества препарата, представленных как основными компонентами ( $\alpha$ -гексахлорциклогексан (ГХЦГ) и  $\gamma$ -ГХЦГ), так и сопутствующими веществами (гексахлорбензол (ГХБ),  $\beta$ -ГХЦГ,  $\delta$ -ГХЦГ), достигало 32,0 – 39,5%. Отдельно для  $\gamma$ -ГХЦГ этот показатель составлял 44,9 – 53,1%. Было высказано предположение, что разница приведенных величин связана с возможностью взаимного превращения указанных углеводородов, что требовало дальнейшего экспериментального подтверждения.

Так как радиационная стабильность ХОП в составе дуста при увеличении дозы воздействия от 44 до 109 кГр изменялась незначительно [2], появилась необходимость дополнительной оценки степени их разложения и в составе водно-щелочной суспензии препарата в условиях более высоких доз облучения.

В работе [2] отмечалась вероятность торможения активных процессов разрушения ХОП под действием ионизирующего излучения компонентами наполнителя пестицидного препарата, состоящего из смеси природного талька и магнезита. Представлялось интересным определить, имеет ли этот процесс практическую значимость.

Целью данной работы являлось исследование последствий радиационных превращений  $\gamma$ -ГХЦГ как чистого вещества, так и составной части гетерогенной системы при воздействии  $\gamma$ -излучения высокой дозы.

# МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Воздействию  $\gamma$ -излучения подвергались образцы в виде сухого порошка и воднощелочной суспензии, подготовленные из государственного стандартного образца (ГСО) линдан и отходов препарата «гексахлоран дуст». Доза радиационного воздействия составляла 117 кГр, мощность дозы 0,28 Гр/с.

Условия приготовления образцов для исследования, а также способы их облучения и последующего инструментального анализа (хроматографического и масс-спектрометрического) с расчетом показателя степени разложения действующего вещества приведены в [1, 2]. Характеристики отходов пестицидного препарата «гексахлоран дуст» приводились в работе, посвященной идентификации препарата [6]. В связи с определенной вариабельностью количественного состава действующего вещества этого препарата, взятого из различных источников, содержание компонентов в нем измерялось во всех образцах до и после облучения. Состав использованного линдана соответствовал аттестованной характеристике стандартного образца [7].

Измерения проводили в 3-4-кратных повторностях, учитывая ранее установленный предел погрешностей анализа.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Степень разложения  $\gamma$ -ГХЦГ в образцах сухого порошка препарата и линдана в указанных выше условиях составила 7,2 — 13,8 %. В таблице 1 приведены сравнительные данные по содержанию ГХЦГ в исследованных образцах.

Как видно из таблицы, отмечается незначительное, но достоверно установленное разложение  $\gamma$ -ГХЦГ в дусте, что не наблюдалось при проведении эксперимента в условиях меньших значений дозы радиационного воздействия. Кроме того в среде облученного образца отмечалось появление запаха, свидетельствующего об образовании летучих продуктов разложения действующего вещества пестицидного препарата, среди

которых возможно присутствие хлористого водорода [8]. Эти факторы указывают на явное снижение устойчивости молекул ГХЦГ при достижении дозы радиационного воздействии в 117 кГр, что дает возможность прогнозировать положительный эффект в процессе разрушения вещества при его облучении в условиях еще больших доз.

Таблица Концентрации веществ (C, %) в образцах линдана и гексахлорана дуста до и после облучения (доза 117 кГр, мощность дозы 0,28 Гр/с) и степень их разложения (P, %) после облучения

Состав экстракта		С,	P, %			
	Линдан* <sup>)</sup>				Дуст	
	до облучения	после облучения	до облучения	после облучения	Линдан	Дуст
γ-ГХЦГ	97,0	83,6	1,66	1,54	13,8	7,2
α-ГХЦГ	3,50	4,55	12,32	12,40	- 30,0	- 0,65
β-ГХЦГ	-	-	0,47	0,51	ı	- 8,51

<sup>\*)</sup> Линдан (гамма-ГХЦГ) ГСО 7889-2001, МСО 1134:2005. Массовая доля (1,2,4,5/3,6)-1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана не менее 99,5%

Из таблицы 1 следует, что в образце линдана показатель разложения  $\gamma$ -ГХЦГ выше, чем в препарате. Полученный результат подтверждает предположение о некотором влиянии компонентов наполнителя препарата на активность радиационной деструкции молекул этого изомера. По-видимому, в дусте  $\gamma$ -ГХЦГ адсорбируется на поверхности наполнителя, что отрицательно влияет на подвижность радикалов, образующихся при облучении его  $\gamma$ -квантами, снижая степень химических преобразований этого вещества в твердофазной гетерогенной системе [9].

На хроматограммах образцов, облученных в дозе 117 кГр, не обнаружено новых пиков, связанных с разложением  $\gamma$ -ГХЦГ. Дополнительно проведенный хромато-масс-спектрометрический анализ подтвердил полученные данные. Преобладающий пик на хроматограмме однозначно идентифицируется как  $\gamma$ -ГХЦГ, остальные малые или следовые пики соответствуют изначально присутствующим в образцах изомерам ГХЦГ. Можно предположить, что радиационное разложение ГХЦГ в сухих образцах приводит к образованию, в основном, летучих веществ, которые теряются при пробоподготовке, а также иных дехлорированных углеводородов, входящих в состав анализируемого экстракта, но не определяемых детектором электронного захвата в условиях изотермического режима детектирования.

По итогам облучения как в дусте, так и в линдане отмечаются признаки возможной трансформации исходных молекул ГХЦГ по механизму стереоизомеризации (в соответствии с данным отрицательных значений *P*, %, приведенных в табл. 1).

Стабильность изомеров ГХЦГ определяется ориентацией атомов хлора в молекуле. В настоящее время установлена пространственная структура каждого изомера ГХЦГ, а также доказано, что энергетически выгодно положение атомов хлора в плоскости цикла [10, 11]. Это обусловливает усиление прочности химических связей в молекуле стереоизомера.

Считается, что аксиальные атомы хлора, служат местами возможной энзимной деградации [12]. Так,  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - и  $\epsilon$ - изомеры ГХЦГ содержат как аксиально-, так и экваториально-ориентированные атомы хлора. Молекулы этих веществ могут более активно подвергаться деградации, чем молекулы  $\beta$ -изомера, не содержащие аксиальные атомы хлора. Поэтому  $\beta$ -изомер ГХЦГ является самым стабильным, не подверженным даже реакции элиминирования (в данном случае дегидрохлорирования). Высокая стабильность

β-изомера обусловлена тем, что экваториальная конформация атомов хлора обеспечивает энергетически наиболее благоприятную конфигурацию соединения [13].

Возможность взаимных превращений стереоизомеров ГХЦГ под действием биотических и абиотических факторов во многом, по-видимому, будет определяться количественным соотношением пространственно разнородно ориентированных атомов хлора в молекуле. Например, в [14] косвенно доказывается факт трансформации в анаэробных условиях менее стабильного  $\gamma$ -изомера ГХЦГ в более стабильный  $\alpha$ -изомер по результатам выявления высокой положительной корреляционной зависимости их количеств в природных средах. Такое превращение становится понятным, если учесть, что молекула  $\gamma$ -изомера ГХЦГ содержит большее количество аксиально- расположенных атомов хлора.

Установлено, что изомеры ГХЦГ обладают различной токсичностью. Снижение эффективности в борьбе с насекомыми отмечалось в следующем ряду ГХЦГ  $\gamma$ - >  $\alpha$ - >  $\beta$ -изомера [15]. СД<sub>50</sub> для крыс при оральном введении: (мг/кг)  $\alpha$  – 500,  $\beta$  – 6000,  $\gamma$  – 125,  $\delta$  – 1000 и  $\epsilon$  – 1000 [16].

Наибольшим токсическим эффектом, таким образом, обладает  $\gamma$ -изомер. Переход его в другие стереоизомеры может снижать токсичность объекта, в котором этот хлорсодержащий углеводород концентрируется.

После облучения исследуемых образцов наблюдалось увеличение в них доли  $\alpha$ - и  $\beta$ -ГХЦГ. Подобное превращение вещества ожидаемо, так как оно связано с возможным переходом  $\gamma$ -ГХЦГ в более устойчивые стереоизомерные формы за счет перераспределения пространственного расположения атомов Cl относительно углеводородного цикла молекулы.

Рис. 1. Предполагаемые пути образования продуктов превращения изомеров  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ -,  $\gamma$ -гексахлорциклогексана

На рисунке 1 отмечается количество атомов хлора аксиально и экваториально соединенных с циклической частью в молекуле каждого изомера. Следует ожидать, что внутримолекулярные реакции, возбужденные гамма-квантами, более активно будут протекать в молекуле  $\gamma$ -ГХЦГ, содержащем максимальное число аксиально расположенных атомов хлора. На рисунке стрелками показаны возможные формы стерической изомеризации молекул ГХЦГ. Приведенным механизмом, таким образом, можно объяснить увеличение концентрации указанных изомеров (табл. 1) наряду с уменьшением доли  $\gamma$ -ГХЦГ в составе действующего вещества дуста и линдана.

Если принимать за ориентир уменьшения устойчивости молекулы пестицида наличие в ней аксиальных атомов хлора, то  $\gamma$ -изомер с максимальным их содержанием практически не может являться формой, в которую будут переходить молекулы других стереоизомеров ГХЦГ. Именно поэтому ни в одном из проведенных экспериментов не на-

блюдалось завышение концентрации этого изомера после радиационной обработки образцов.

В отличие от сухих проб в сравниваемых образцах водно-щелочной суспензии, линдана и пестицидного препарата, облученных в дозе 117 кГр (табл. 2), существенная разница по показателю *P*, % не выявляется. Признаки заметного влияния компонентов наполнителя препарата на эффективность деструкции молекул его действующего вещества отсутствуют. Здесь, по-видимому, сказывается двойной эффект: первоначальное снижение степени адсорбции пестицидов на частицах наполнителя (талькомагнезита) за счет поглощения ими молекул воды из среды и преобладание в условиях первичного радиолиза воды активных радиохимических процессов в сравнении с адсорбционными. Наиболее вероятностный разрыв структурных связей в молекулах ГХЦГ в данном случае связан с реакцией, протекающей по механизму с участием сольватированного электрона [17, 18].

Таблица
Концентрации веществ (C, %) в образцах водно-щелочной суспензии линдана и гексахлорана дуста до и после их облучения (доза 117 кГр, мощность дозы 0,27 Гр/с) и степень их разложения (P, %) после облучения

Состав экстракта		C,	P, %			
	Линдан				Дуст	
	до облучения	после облучения	до облучения	после облучения	Линдан	Дуст
γ-ГХЦГ	94,0	56,2	2,14	1,09	40,2	49,1
α-ГХЦГ	5,6	4,2	12,8	7,8	25,0	39,0
β-ГХЦГ	-	-	0,56	0,47	-	16,1

В данных, представленных в табл. 2, как практически и во всех результатах предыдущих исследованиях водно-щелочных суспензий препарата ГХЦГ при меньших значениях дозы радиационного воздействия (10 и 44 кГр), нет четких свидетельств, подтверждающих предположение о взаимных превращениях основных компонентов ( $\alpha$ - и  $\gamma$ -изомеров). Для них по результатам исследований отмечается нелинейное возрастание степени разложения при увеличении дозы радиационного воздействия. Так, в интервале значений доз 10, 44 и 117 кГр степень разложения (P, %) составляла (для одной и той же серии образцов) соответственно для  $\gamma$ -ГХЦГ— 26,9, 44,9, 49,1 и для  $\alpha$ -ГХЦГ— 34,7, 35,4, 39,0. Эти изменения соответствуют структурным особенностям молекул ГХЦГ. Как отмечалось выше, большая устойчивость  $\alpha$ -изомера по сравнению с  $\gamma$ -изомером обусловлена отличием в пространственном распределении атомов Cl в молекулах этих соединений. Только для микропримесей в составе действующего вещества препарата —  $\beta$  - и  $\delta$  -изомеров остаточные концентрации определялись нестабильно.

Как видно из таблицы, степень разложения основных компонентов действующего вещества препарата «гексахлоран дуст» в указанных условиях не достигает 50 %. Таким образом, сохраняя небольшое значение мощности дозы (0,28 Гр/с)  $\gamma$ -излучения, добиться глубокой деструкции хлорорганических углеводородов не удалось. По-видимому, для полного разложения препарата «гексахлоран дуст» потребуется много большая, чем 117 кГр величина дозы гамма-излучения так же, как это было показано в работе [19], где исследуемыми объектами служили водные, органические растворы и смеси некоторых чистых веществ (полихлорбифенилы, пестициды, диоксины и др.). Отмечалось, что значительное разложение исходного токсического вещества (от 60 до 90 % и

более) происходит при у-облучении его в дозах от сотен кГр до нескольких МГр.

Очевидно, что успешное радиационное разложение дуста и его водных смесей будет зависеть от правильного выбора соотношений параметров облучения (дозы и мощности дозы), что потребует дальнейших исследований. Сегодняшнее состояние и перспективы применения современных радиационных технологий (РТ) были рассмотрены в работе [20], а реальные и потенциальные области применения их обсуждались на Международном форуме «Атомная Энергия для устойчивого развития» (Санкт-Петербург, 17 – 19 июня 2014 г.). Современные РТ позволяют осуществлять безопасную минерализацию органического вещества в условиях различных значений доз и мощностей дозы радиационного воздействия.

Исследования показали, что γ-ГХЦГ как чистое вещество и как компонент пестицидного препарата мало отличаются по радиационной стабильности. Практического значения установленная разница не имеет. Поэтому разработка оптимальных условий разрушения пестицидов с привлечением радиационных технологий вполне возможна на примере сложных гетерогенных систем, какими является их товарная препаративная форма, накопленная в больших количествах и предназначенная для утилизации.

Из результатов работы также следует, что вопросы радиационной стереоизомеризации ХОП требуют специального изучения. В этой связи определенный интерес могут представлять полученные нами данные, свидетельствующие о возможной трансформации молекул ГХЦГ при облучении твердых образцов, когда, скорее всего, отсутствуют (или являются малосущественными) другие формы реакционной активизации молекул кроме перехода их в возбужденное состояние. По-видимому, в этих образцах стереоизомеризация обеспечивает основной процесс пострадиационной стабилизации молекул в отличие от суспензии, где может развиваться и деструкция молекул под воздействием активных частиц (например, сольватированных электронов), первоначально образующихся в водной среде под действием гамма-квантов.

### Литература

- 1. *Мельникова Т.В., Полякова Л.П., Козьмин Г.В., Никулкина Ю.И., Глушков Ю.М.* Изучение устойчивости хлорорганических соединений в составе пестицидного препарата под воздействием гамма-излучения // Ядерная физика и инжиниринг.  $2011. T. 2. N^24. C. 370-374.$
- 2. Полякова Л.П., Мельникова Т.В., Козьмин Г.В., Лукьянова Н.Н., Глушков Ю.М. Методические аспекты радиационной обработки пестицидных препаратов в целях утилизации их отходов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2014. № 11 С. 210-215.
- 3. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. Электронный ресурс. URL: http://online.lexpro.ru/document/23232517.
- 4. Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности. / Под общ. ред. Г.В. Козьмина, С.А. Гераськина, Н.И.Санжаровой. Обнинск: ВНИИРАЭ. 2015. С. 343-344.
- 5. Duarte C.L., Mori M.N., Kodama Y., Oikawa H., Sampa M.H.O. Decontamination of pesticide packing using ionizing radiation// Radiat. Phys. Chem. 2007. Vol. 76. PP. 1885-1889.
- 6. *Мельникова Т.В., Никулкина Ю.И., Полякова Л.П.* Идентификация и количественная оценка действующего вещества в технической смеси (обезличенном пестицидном препарате). Материалы докладов VII Региональной научной конференции. / Под общ. ред. академика РАЕН Г.В. Козьмина. Обнинск: ИАТЭ. 2010. Ч. 1. С. 39-44.
- 7. Линдан (гамма-ГХЦГ) Государственный стандартный образец (ГСО 7889-2001). Международный стандарт оценки (МСО 1134-2005). Электронный ресурс. URL: http://www.pchk.ru/shop/UID\_3172.html
- 8. Mohamed K.A., Basfar A.A., Al-Kahtani H.A. Radiolytic degradation of malathion and lindane in aqueous solutions // Radiation Physics and Chemistry. 2009. Vol. 78. No. 11. PP. 994-1000.

- 9. *Parlar H., Kotzas D.* Degradation in the Liquid and Adsorbed Phase. In Appraisal of Tests to Predict the Environmental Behaviour of Chemicals / SCOPE 25. John Wiley & Sons. NY. 1985. H.A. PP. 81-105.
- 10. *Мельникова, Т.В.* Радиационно-химические превращения микропримесей хлорорганических пестицидов в растворах и пищевых продуктах. Дисс. канд. хим. наук 02.00.09. Защищена 27.10.2005, утв. 20.01.2006. Москва, 2005. 177 с.
- 11. *Мельникова Т.В., Полякова Л.П., Козьмин Г.В.* Исследование стабильности модельных растворов хлорорганических пестицидов под влиянием гамма-излучения// Радиационная биология и радиоэкология. 2001. Т. 41. № 6. С. 683-687.
- 12. Phillips T.M., Seech A.G., Lee H., Trevors J.T. Biodegradation of Hexachloocyclohexane Environmental Toxicology and Chemistryro-cyclohexane (HCH) by microorganisms. // Biodegradation. 2005. No. 16. PP. 363-392.
- 13. Hamada M., Kawano E., Kawamura S., Shiro M. Radiation- and photo-induced degradation of five isomers of 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane // J. Agric. Biol. Chem. 1981. Vol. 45. No. 3. PP. 659-665.
- 14. Галиулин Р.В., Галиулина Р.Л. Картографическая оценка статуса изомеров ГХЦГ в почвах агроландшафтов Мугано-Сальянского массива (Азербайджан) // Агрохимия. −1996. № 8-9. С. 97-102.
- 15. Baumann K., Angerer J., Heinrich R., Lehnert G. Occupational exposure to hexachlorocyclohexane. Body burden of HCH isomers// Int. Arch. Occup. Environ. Health. 1980. Vol. 47. No. 2. PP. 119-127.
- 16.  $\Phi$ едоров Л.А., Яблоков А.В. Пестициды токсический удар по биосфере и человеку. М.: Наука, 1999. 462 с.
- 17. *Пикаев А.К.* Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1969. 457 с.
- 18.  $\Pi$ икаев A.K. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. M.: Наука, 1986. 440 с.
- 19. Пикаев А.К. Вклад радиационной технологии в охрану окружающей среды //Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 3. С. 163-175.
- 20. *Ершов Б.Г.* Радиационные технологии: возможности, состояние и перспективы применения // Вестник Российской академии наук. 2013. Т. 83. № 10. С. 885-895.

Поступила в редакцию 04.07.2016 г.

### Авторы

Полякова Людмила Павловна, доцент E-mail: polyakova\_50@mail.ru;

Мельникова Татьяна Вадимовна, доцент

E-mail: tritel2010@gmail.com;

Лукьянова Наталья Николаевна, зав. лабораторией

E-mail: lnn@rpatyphoon.ru

UDC 53.043, 53.044

# A STUDY OF THE IONIZING RADIATION IMPACT ON LINDANE AND THE ACTIVE SUBSTANCE OF «HEXACHLORANE DUST» CHEMICAL

Polyakova L.P.\*, Melnikova T.V.\*, Lukyanova N.N.\*\*

- \* Obninsk Institute for Nuclear Power Engineering, NRNU«MEPhI».
- 1 Studgorodok, Obninsk, Kaluga reg., 249040 Russia
- \*\* SI «RPA «Typhoon». 4 Pobeda st., Obninsk, Kaluga reg., 249038 Russia

### **ABSTRACT**

The article discusses the development of optimal conditions for radiation destruction of organochlorine pesticide, hexachlorocyclohexane (HCH), which is the main active ingredient of the chemical «hexachlorane dust». The pesticide decomposition is investigated in order to study the advanced radiation technologies that will be useful for recycling process of persistent organic pollutants (POPs) included in the list approved by the Stockholm Convention in 2001. The radiation stability of one of the hexachlorocyclohexane isomer, γ-HCH, which is in the State standard sample of lindane and the pesticidal chemical was compared when they were irradiated in a dose of 117 kGy by  $\gamma$ -rays (dose rate was 0.28 Gy/s). A slight decrease was discovered in the degradation degree of  $\gamma$ -HCH which is a part of the pesticidal chemical as compared to the lindane degradation degree. It was suggested that one of the reasons of the observed effect was the bond strength of the organochlorine substances with the mineral filler of the chemical. This bond is provided by the initial adsorption and affects the mobility of the active particles formed by irradiation of the samples by  $\gamma$ -rays. It is shown that the established difference has no practical value. Thus, the development of optimal conditions for the pesticide destruction involving the radiation factor is quite possible. It is confirmed by the example of complex heterogeneous systems. Radiochemical transformations of the organochlorine pesticide were discussed with the involvement of dechlorination and stereoisomerization mechanisms. The obtained data give evidence of not only destruction process but also possible HCH molecules transformation after their irradiation. It has been shown that after the radiation exposure,  $\gamma$ -HCH is the least stable isomer and its transformation to  $\alpha$ - and  $\beta$ - isomers is possible. Spatial structural changes in  $\gamma$ -HCH molecules and its isomers under the action of gamma rays can be explained by such redistribution of Cl atoms relative to the hydrocarbon cycle, which provides the most energetically stable state of the molecule.

**Key words:** organochlorinated pesticide, radiation stability, degradation degree, isomers:  $\gamma$ -HCH,  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH, lindane, pesticidal chemical, hexachlorane dust,  $\gamma$ -irradiation dose, dose rate, radiation destruction, stereo isomerization.

### **REFERENCES**

- 1. Melnikova T.V., Polyakova L.P., Kozmin G.V., Nikulkina Yu.I., Glushkov Yu.M. Study of the Stability of Organochlorine Compounds in a Pesticide Preparation Irradiated by Gamma Radiation. *Yadernaya fizika i inzhiniring* [Nuclear Physics and Engineering], 2011, v. 2, no. 4, pp. 370–374 (in Russian).
- 2. Polyakova L.P., Melnikova T.V., Kozmin G.V., Lukyanova N.N., Glushkov Yu.M. Methodological Aspects of Radiation Treatment of Pesticide Preparations for the Purposes of Their Waste Utilization. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy* [International Journal of Applied and Fundamental Research], 2014, no. 11, pp. 210–215 (in Russian).
- $3. Stockholm\,Convention\,on\,Persistent\,Organic\,Pollutants.\,Available\,at: \\ http://online.lexpro.ru/document/23232517$
- $4.\,Radiation\,technologies\,in\,agriculture\,and\,food\,industry.\,Ed.\,Kozmin\,G.V.,\,Sanzharova\,N.I.\,Kozmin\,G.V.,\,Geraskin\,S.A.\,Obninsk.\,VNIIRAE\,Publ.,\,2015,pp.\,343-344\,(in\,Russian).$

- 5. Duarte C.L, Mori M.N., Kodama Y., Oikawa H., Sampa M.H.O. Decontamination of pesticide packing using ionizing radiation. *Radiat. Phys. Chem.* 2007, v. 76, pp. 1885–1889.
- 6. Melnikova T.V., Nikulkina Yu.I., Polyakova L.P. Identification and quantification of the active substance in the technical mixture (depersonalized pesticide a preparation). *Proceedings of the 7<sup>th</sup> Regional Science Conference*. Ed. G.V. Kozmin. Obninsk, IATE Publ., 2010, Part 1, pp. 39–44 (in Russian).
- 7. Lindan (gamma-HCH) National standard sample (NSS 7889-2001). International Valuation Standards (IVS 1134-2005). Available at: http://www.pchk.ru/shop/UID\_3172.html.
- 8. Mohamed K.A., Basfar A.A., Al-Kahtani H.A. Radiolytic degradation of malathion and lindane in aqueous solutions. *Radiation Physics and Chemistry*. 2009, v. 78, no. 11, pp. 994–1000.
- 9. Parlar H., Kotzas D. Degradation in the Liquid and Adsorbed Phase. In: *Appraisal of Tests to Predict the Environmental Behaviour of Chemicals*. SCOPE 25. John Wiley and Sons. NY. 1985. H.A., pp. 81–105.
- 10. Melnikova T.V. Radiation chemical transformations of trace organochlorinated pesticides in solutions and foodstuff. Cand. Sci. (Chemistry) thesis, 27.10.2005. Moscow, 2005, 177 p. (in Russian).
- 11. Melnikova T.V., Polyakova L.P., Kozmin G.V. Stability of Organochlotinated Pesticides in Model Solutions under Effect of g-Irradiation. *Radiatsionnaya Biologiya i Radioekologiya* [Radiation Biology and Radioecology], 2001, v. 41, no. 6, pp. 683–687 (in Russian).
- 12. Phillips TM., Seech AG., Lee H., Trevors J.T. Biodegradation of Hexachloocyclohexane Environmental Toxicology and Chemistryro-cyclohexane (HCH) by microorganisms. *Biodegradation.*, 2005, no. 16, pp. 363–392.
- 13. Hamada M., Kawano E., Kawamura S, Shiro M. Radiation- and photo-induced degradation of five isomers of 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane. *J. Agric. Biol. Chem.*, 1981, v. 45, no. 3, pp. 659–665.
- 14. Galiulin R.V., Galiulina P.L. Cartographic evaluation of the isomers-HCH status in soils agrolandscapes Mugan-Salyan array (Azerbaijan). *Agrohimiya* [Agrochemistry], 1996, no. 8–9, pp. 97–102 (in Russian).
- 15. Baumann K., Angerer J., Heinrich R., Lehnert G: Occupational exposure to hexachlorocyclohexane. Body burden of HCH isomers. *Int Arch Occup Environ Health.*, 1980, v. 47, no. 2, pp. 119–127.
- 16. Fedorov L.A., Yablokov A.V. *Pestitsidy tojsicheskiy udar po biosfere i cheloveku* [Pesticides toxic attack on the biosphere and man]. Moscow, Nauka Publ., 1999. 462 p. (in Russian).
- 17. Pikaev A.K. *Solvatirovannyy electron v radiatsionnoy khimii* [Solvated electrons in the radiation chemistry]. Moscow. Nauka Publ., 1969. 457 p. (in Russian).
- 18. Pikaev A.K. Sovremennaya radiatsionnaya khimiya. Radioliz gazov i zhidkostey [Modern Radiation Chemistry. The radiolysis of gases and liquids]. Moscow, Nauka Publ., 1986, 440 p. (in Russian).
- 19. Pikaev A.K. Contribution of radiation technology to environmental protection. *Khimiya vysokikh energy* [Chemistry of High Energies], 2002, v. 36, no. 3, pp. 163–175 (in Russian).
- 20. Yershov B.G. Radiation technologies: opportunities, state and the application prospects. *Vestnik Rossiyskoy akademii nauk* [Bulletin of the Russian Academy of Sciences] 2013, v. 83, no. 10, pp. 885–895 (in Russian).

### **Authors**

<u>Polyakova</u> Lyudmila Pavlovna, Associate Professor E-mail: polyakova\_50@mail.ru

<u>Melnikova</u> Tatyana Vadimovna, Associate Professor E-mail: tritel2010@gmail.com

<u>Lukyanova</u> Natalya Nikolaevna, Head of Laboratory E-mail: lnn@rpatyphoon.ru natalluk@mail.ru