

М. А. Шевченко, П. Н. Таран, В. В. Гончарук

ОЧИСТКА
ПРИРОДНЫХ
И СТОЧНЫХ
ВОД
ОТ ПЕСТИЦИДОВ

М. А. Шевченко, П. Н. Таран, В. В. Гончарук

**ОЧИСТКА
ПРИРОДНЫХ
и СТОЧНЫХ ВОД
ОТ ПЕСТИЦИДОВ**



ЛЕНИНГРАД
„ХИМИЯ”
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1989

ББК 6П7.2
Ш379
УДК 628.34

Рецензент: ст. науч. сотр. ВНИИ ВОДГЕО, канд. техн. наук *С. Н. Бурсова*

Шевченко М. А. и др.

Ш379 Очистка природных и сточных вод от пестицидов/М. А. Шевченко, П. Н. Таран, В. В. Гончарук. — Л.: Химия, 1989.—184 с.: ил. ISBN5—7245—0325—5

Защита водоемов и очистка природных и промышленных сточных вод — важнейшая экологическая задача. В этой книге приведены теоретические основы обезвреживания пестицидов в воде с помощью окислителей и сорбентов. Дана физико-химическая характеристика наиболее распространенных пестицидов. Описаны технологии очистки воды от пестицидов и сопутствующих примесей, которые позволяют предотвратить загрязнение водоемов и облегчают создание оборотных и замкнутых циклов промышленного водоснабжения.

Для инженерно-технических и научных работников химической промышленности, занятых в области очистки сточных вод, специалистов сельского хозяйства и санитарно-гигиенических служб.

2803010000 — 019
Ш————— 19-89
050(01) — 89

ББК 6П7.2

ОЧИСТКА ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПЕСТИЦИДОВ

Редактор Л. Ф. Травина
Обложка художника В. М. Иванова
Техн. редактор З. Е. Маркова
Корректор Л. С. Александрова
Оператор З. В. Васина

Издание подготовлено к печати с использованием
наборно-печатающей техники
в ордена „Знак Почета“ издательстве „Химия“

ИБ № 2307

Подписано в печать 18.04.89. М-33624. Формат бумаги 60×88¹/₁₆. Бумага
офсетная № 2. Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,27. Усл. кр.-отт. 11,52. Уч.-
изд. л. 12,86. Тираж 10 600 экз. Зак. 1686 Цена 65 коп.

Ордена „Знак Почета“ издательство „Химия“, Ленинградское отделение
191186, Ленинград, Д-186. Невский пр., 28.

Московская типография № 9 НПО „Всесоюзная книжная палата“
Госкомиздата СССР. 109033, Москва, Волочаевская ул., 40.

ISBN 5—7245—0325—5

© Издательство „Химия“, 1989

ПРЕДИСЛОВИЕ

Вопросы, связанные с необходимостью разработки методов очистки воды от пестицидов, обсуждаются в литературе сравнительно недавно, когда широкое использование химических средств защиты растений (ХСЗР) привело к загрязнению ими объектов окружающей среды, в частности источников водоснабжения. Ознакомление с опубликованными в отечественной и иностранной литературе исследованиями, прямо или косвенно связанными с разработкой методов обезвреживания пестицидов в воде, показало, что эта проблема окончательно еще не решена. В книге рассматривается и обсуждается материал, относящийся к детоксикации в воде основных классов пестицидов с применением деструктивных и сорбционных процессов, часто используемых в практике водоподготовки. Рассмотрение этих методов сопровождается оценкой их перспективности для решения задач обезвреживания пестицидов в воде.

Наиболее опасными источниками загрязнений пестицидами водоемов являются сточные воды предприятий Агропрома, к которым относятся базы и склады хранения ХСЗР, заводы для протравливания семян сельскохозяйственных культур, тепличные комбинаты и др. В связи со сложностью и изменчивостью состава этих вод, высокой их токсичностью, преимущественным содержанием растворенных, а не взвешенных загрязнений, целесообразно для их очистки сочетать деструктивные методы с заключительной очисткой сорбционными. В книге приведены также теоретические основы процессов, протекающих в отдельных узлах технологических схем, используемых для обезвреживания пестицидов в природных и сточных водах.

Авторы пытались в сжатой и строгой форме изложить основы очистки воды от пестицидов, не нашедшие должного отражения в литературе.

Авторы выражают признательность канд. техн. наук Бурсовой С. Н. за ценные советы и замечания, высказанные ею при рецензировании рукописи книги.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие сельского хозяйства и промышленности, а также задачи здравоохранения настоятельно потребовали разработки и производства специальных препаратов — пестицидов для защиты растений, животных, человека и промышленных сооружений от организмов-вредителей.

Мощным потребителем пестицидов является сельское хозяйство. Непрерывное расширение площадей посева создает благоприятные условия для выживания, размножения и распространения сорняков и вредных насекомых и, как результат, характерных для них болезней. Химические средства защиты растений (ХСЗР), сохраняя урожай, одновременно способствуют сокращению затрат ручного труда, т. е. являются действенным фактором интенсификации сельского хозяйства. Однако в связи с циркуляцией в окружающей среде они могут проникать в атмосферу, почву, воду, а, следовательно, находиться в растениях и живых организмах. Воздействие их на человека осуществляется не только непосредственно через атмосферу и воду, но и за счет использования загрязненных пестицидами продуктов питания.

В зарубежной и отечественной литературе опубликовано большое число работ о роли пестицидов в формировании биогеоценозов и их влиянии на живые организмы, однозначно свидетельствующих об их опасности и необходимости разработки мероприятий, предотвращающих попадание пестицидов в объекты окружающей среды. Тем не менее разработанные правила и применяющиеся в сельском хозяйстве мероприятия, направленные на снижение вероятности попадания и накопления пестицидов в почве и водоемах, в полной мере не обеспечивают эту задачу.

Учитывая напряженность водного баланса большинства промышленно развитых стран мира и возрастающие масштабы применения пестицидов, одной из важнейших задач, стоящих перед исследователями, является разработка методов обезвреживания пестицидов в сточных водах производящих их предприятий, в сточных водах, образующихся на складах хранения этих препаратов, а также в воде, поступающей на очистные сооружения питьевых водопроводов, забирающих воду из источников, содержащих пестициды в результате не поддающегося контролю смыва их с полей, лесных угодий и т. д.

Эксплуатирующиеся в данное время системы подготовки воды для хозяйственно-питьевых целей по существу лишены методов, препятствующих проникновению пестицидов в очищенную воду.

Обезвреживание пестицидов в сточных водах ограничивается использованием огневого или реагентного методов, не удовлетворяющих в полной мере современные требования к технологическим процессам: первый — из-за высокой стоимости обработки воды, второй — из-за

малой эффективности, особенно при очистке сточных вод от смеси пестицидов.

Оптимальным решением технологии обезвреживания пестицидов в природных и сточных водах является создание гибкой схемы, учитывающей их химическую природу и обеспечивающей надежную и дешевую очистку воды как от отдельных препаратов, так и от их смесей.

Проведенные нами химические и технологические исследования подтвердили перспективность комбинации методов в качестве основы создания универсальной технологии обезвреживания пестицидов в природных и сточных водах. Такими методами явились гидролиз, сорбция на полярных и неполярных адсорбентах и окисление. Целесообразность их совместного или локального использования в каждом отдельном случае диктуется качественным и количественным составом присутствующих в воде пестицидов, сопутствующих примесей и загрязнений, а также местными условиями применения.

Наши исследования и имеющиеся литературные сведения позволили установить границы целесообразного применения указанных выше процессов при подготовке хозяйственно-питьевой воды и локальной очистке сточных вод.

Перспективность использования комбинации этих процессов для обезвреживания смеси пестицидов подтверждена при очистке сточных вод складов для хранения ХСЗР, характеризующихся разнообразным ассортиментом и низкой концентрацией присутствующих в них препаратов. Внедрение такой технологии на одном из действующих складов ХСЗР обеспечило большую глубину очистки, возможность многократного использования очищенной воды для нужд предприятия, сохранение территории, отводимой под испарительные площадки, полностью исключило загрязнение окружающей среды пестицидами, СПАВ, нефтепродуктами и др. Стоимость очистки сточных вод в этом случае снизилась примерно в 14 раз по сравнению с огневым методом. Экологический эффект очистки составил несколько миллионов рублей.

ПЕСТИЦИДЫ И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВОДЫ

1.1. ПУТИ ПОПАДАНИЯ ПЕСТИЦИДОВ В ВОДУ

Пестициды широко используют в сельском и лесном хозяйстве, для регулирования роста растений и защиты их от различных вредителей и болезней, удаления сорной растительности, сохранения запаса зерна, защиты животных от эктопаразитов, уничтожения переносчиков инфекционных заболеваний человека и животных, а также в ряде отраслей промышленности для борьбы с вредными организмами, нарушающими течение технологических процессов.

Ассортимент их достаточно разнообразен, он включает хлорорганические (ХОС) и фосфорорганические (ФОС) соединения, производные карбаминовой, тио- и дитиокарбаминовой кислот, производные мочевины (карбамида), гетероциклические соединения и др.

Товарные пестицидные препараты выпускают в виде дустов, гранул, смачивающихся порошков, растворов в воде и в органических растворителях, концентратов эмульсий, аэрозолей, наст. В состав твердых препаратов кроме действующего начала входят нейтральные наполнители — тальк, мел, гипс, каолин, силикагель, глины, бентониты и др. В гранулированные препараты, кроме этого, вводят добавки связующих веществ — желатин или синтетические смолы, а в смачивающиеся порошки — до 5 % поверхностно-активных веществ типа ОП-7 или ОП-10. Жидкие пестицидные препараты представляют собой водные, масляно-водные, органо-водные растворы действующего начала, содержащие добавки стабилизаторов, растворителей, поверхностно-активных веществ.

Наиболее распространенными группами пестицидов являются: *гербициды*, применяющиеся для борьбы с сорными растениями, главным образом в злаковых культурах; *инсектициды* — для уничтожения вредных насекомых в культурах хлопчатника, кукурузы, риса и др.; *фунгициды* — в целях борьбы с болезнями растений. Ниже приведены данные, характеризующие рост использования этих препаратов в мировом земледелии [1]:

	1975 г.	1990 г.
Гербициды:		
триазины	650	1710
карбаматы	280	600
фенилмочевины	190	860

производные феноксикислот	150	700
производные бензойной кислоты	140	500
Инсектициды:		
фосфорорганические соединения	1100	2450
карbamаты	470	1050
Фунгициды:		
дитиокарbamаты	450	900

В результате циркуляции пестицидов в окружающей среде они присутствуют в атмосфере, почве, растениях и воде (рис. 1).

В среднем пестициды в мировой практике применяют в количестве от 2 до 3 кг на 1 га. Однако в реальных условиях эти значения могут колебаться в широких пределах — от 2 до 12 и выше кг [2].

Поступление пестицидов в почву, помимо прямого их внесения или с протравленным ими зерном, связано с поливом растений и стоком осадков с поверхности растений, сносом препаратов при авиаобработке полей, лесных угодий и т. д.

В результате протекающих в почве химических и биологических процессов содержание пестицидов в ней обычно уменьшается, тем не менее остаточные количества их колеблются от сотых долей до десятков микрограммов в 1 кг.

Возможность накопления пестицидов в почве определяется условиями их применения (нормами расхода, кратностью обработки), стабильностью и растворимостью препаратов, типом почвы, ее pH, температурой и влажностью, условиями вымывания, инактивирующим действием растений, глубиной проникновения и т. д.

В ряду смачивающиеся порошки, dust → смешивающиеся жидкости → эмульсии → гранулы устойчивость пестицидов в почве возрастает.

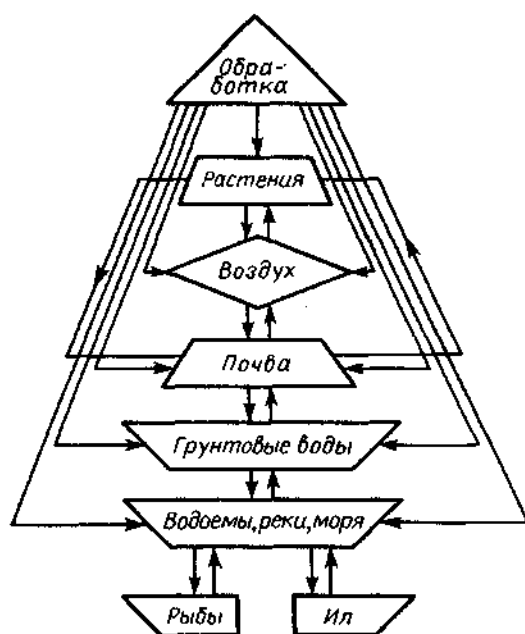
Наименее устойчивы пестициды в опесчаненных почвах, наиболее устойчивы в почвах с большим содержанием глины, органических веществ, ионов железа, алюминия и марганца.

Исследование проникновения в глубь почвы трихлорацетата натрия, проведенное с целью выяснения вероятности загрязнения им искусственно пополняемых запасов подземных вод, подтвердило присутствие гербицида на глубине 1,5 м уже на вторые сутки наблюдения, независимо от диаметра частиц фильтрующего грунта.

На глубину проникновения пестицидов в грунт с водой оказывает также влияние присутствие в ней поверхностно-активных веществ [3]. Характер этого влияния определяется гранулометрическим составом почвы.

Находясь в почве, пестициды подвергаются действию абиотических факторов (света, воздуха, воды), существенную роль в их разложении играют также микроорганизмы. В процессах гидролиза, окисления, дегидрирования и других пестициды разлагаются, иногда с образованием токсичных продуктов.

Рис. 1. Циркуляция пестицидов во внешней среде



Устойчивость пестицидов в почве определяется химической природой препаратов. Так, для фенурана максимальный срок обнаружения в почве составляет около 1,2 месяца, для γ -ГХЦГ (гексахлорциклогексана) — 10 и более лет. Отличается устойчивостью пестицидов и в пределах одного класса.

Наличие данных о количестве остатков пестицидов в почве, длительности их жизни и характере миграции играет существенную роль в предупреждении

загрязнения биосферы. Гигиеническое нормирование пестицидов в почве является предметом пристального внимания ученых. Однако имеющиеся в настоящее время сведения о допустимых уровнях пестицидов в почве охватывают относительно незначительное число применяющихся препаратов.

Для предотвращения накопления пестицидов в почве прибегают к увеличению интервала времени между их введением и сбором урожая, к уменьшению кратности обработки, снижению расхода препаратов путем добавки утяжелителей, препятствующих их сносу за зону обработки, упорядочению хранения и транспортировки пестицидов. Все это уменьшает, однако, не исключает возможность загрязнения почвы.

Загрязнение поверхностных водоемов пестицидами происходит несколькими путями. Пестициды могут попадать в воду при смыве с почвенного покрова и растений, при сносе волны препарата, в процессе аэрообработки, при неправильной технологии опрыскивания и опыления, за счет поступления загрязненных ими грунтовых вод в районах орошаемого земледелия, при попадании воды, фильтрующейся из оросительных систем, и наконец в результате вымывания пестицидов из почвы.

Масштаб выноса пестицидов определяется количеством, способом и временем внесения препаратов в почву, их растворимостью, устойчивостью к разложению, способностью сорбироваться почвой и мигри-

ровать по ее профилю, интенсивностью эрозионных процессов, типом почв, рельефом местности, объемом и интенсивностью выпадения осадков и т. д.

Методом радиоактивной метки (^{14}C) показано, что доля возможного выноса хлорорганических пестицидов из почвы в растворенном состоянии составляет до 90 % их содержания в ней [4].

Помимо описанных путей загрязнения, по существу не поддающихся регулированию, пестициды могут поступать в водоемы целенаправленно — для уничтожения сорной растительности и насекомых, а также со сточными водами производящих или использующих их предприятий, в частности тепличных хозяйств. Относительно небольшие по объему сточные воды, содержащие пестициды разных классов, образуются на базах и складах ХСЗР — при мойке одежды, мойке и дегазации машин, самолетов, складских помещений и т. д.

Отмечено загрязнение пестицидами морей, а также рек и водоемов во многих странах мира: США, Великобритании, ФРГ, ГДР, Польше, Югославии и др.

Обследование 72 рек Советского Союза [5] показало присутствие в воде ГХЦГ. Для Европейской территории СССР средняя концентрация его составляла $0,55 \text{ мкг/дм}^3$, для Азиатской — $0,06 \text{ мкг/дм}^3$. ГХЦГ наблюдался в воде рек Сахалина и Камчатки, где он практически не применяется, что подтверждает глобальный характер распространения пестицидов.

Особенно часто пестициды накапливаются в непроточных или малопроточных местах водоемов — не зарегулированных участках рек, мелководных и заболоченных местах, в прудах и озерах. В наибольших количествах они обнаруживаются там весной и летом в связи с интенсивным использованием их в сельском хозяйстве в это время.

В табл. 1 приведены [6] данные, характеризующие загрязнение водоисточников Украины хлорсодержащими пестицидами.

Несмотря на наличие хлорорганических пестицидов в воде основных рек Украины (Днепра, Днестра, Прута) превышения предельно допустимых концентраций этих препаратов обнаружено не было.

При специальной обработке водоемов ДДТ для борьбы с гнусом содержание его в воде превышало значения ПДК в несколько раз.

Загрязнение воды пестицидами в концентрациях выше предельно допустимых норм отмечалось в районах орошаемого земледелия Средней Азии [7], Молдавии, Закавказья, Украины. Присутствовали пестициды в воде и донных отложениях малых водоемов ряда областей Украины.

Стойкие хлорорганические пестициды наблюдались во все времена года в воде Волгоградского водохранилища и Саратовского обводнительно-оросительного канала. Концентрация их в воде водохранилища

ТАБЛИЦА 1. Максимальная (1) и средняя (2) концентрация (в мг/дм³) ДДТ и гексахлорана в воде открытых источников водоснабжения

Место отбора проб	ДДТ		Гексахлоран	
	1	2	1	2
Реки	0,125	0,001	0,25	0,03
Озера	0,040	0,006		
Пруды	0,030	0,0008	0,01	0,0008
Водохранилища	0,002	0,0005		
Колодцы	0,010	0,0005	0,025	0,0004
Артезианские скважины	0,05	0,0003		
Вода сельских источников	0,02	0,0005		

колебалась от 0,003 до 0,25 мг/дм³. В донных отложениях они присутствовали в 70–80 % исследованных проб [8].

В сельскохозяйственных районах Томской области, где применяли преимущественно производные дихлорфеноксиуксусной кислоты (аминная и натриевая соли, бутиловый и октиловый эфиры), они обнаружены в подземных водах, воде рек и озер [9].

1.2. СТАБИЛЬНОСТЬ ПЕСТИЦИДОВ В ВОДЕ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЕЕ КАЧЕСТВО

Стабильность пестицидов, попадающих в воду, определяется физико-химическими свойствами препаратов, дозой и технологией их применения, типом почвы, метеоусловиями, скоростью течения, присутствием в воде поверхностно-активных веществ и т. д.

Изучение стабильности некоторых препаратов [10] показало, что гексахлоран обнаруживается в воде в течение 360 сут, аминная соль 2,4-Д (2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты) — в течение 140–250 сут и даже относящиеся к нестойким пестицидам хлорофос и метафос сохранялись в воде аквариумов от 55 до 65 сут.

Деструкция пестицидов в почве проходит значительно медленнее, чем в воде [11]. Интенсивность разложения их в донных илах зависит от характера последних. В щелочных илах она выше, чем в кислых.

Совместное присутствие в воде поверхностно-активных веществ и пестицидов может оказывать отрицательное влияние на скорость разложения последних. Действительно, изучение устойчивости смеси ГХЦГ, хлорофоса и аминной соли 2,4-Д подтвердило стабилизирующее действие сульфенола НП-1 на эти препараты, существенно увеличивающееся при возрастании его концентрации от 0,5 до 5 мг/дм³ [10]. Одновременно в опытах наблюдалось снижение устойчивости пестицидов в модельных растворах по сравнению с дистиллированной водой, связанное, по-видимому, с влиянием биологических факторов.

Попадая в воду, пестициды некоторое время не претерпевают заметных изменений, однако, с течением времени, в результате физических, химических и биологических процессов, они трансформируются.

Хлорорганические пестициды (ХОП) в связи с плохой растворимостью находятся в воде непродолжительное время. Чаще всего они сорбируются суспендированными взвесями и осаждаются с ними на дно. Разложение ХОП под влиянием микроорганизмов протекает обычно через стадию дехлорирования и дегидрохлорирования с последующим окислением продуктов реакции.

Устойчивые производные симм-триазинов разлагаются во внешней среде путем гидролиза, деалкилирования аминогрупп и расщепления триазинового цикла.

Для хорошо сорбирующихся почвами гербицидов группы 2,4-Д возможно два пути метаболизма — с образованием оксифеноксикусных кислот или соответствующих фенолов.

Для фосфорорганических пестицидов и производных карбаминных кислот характерен окислительно-гидролитический механизм разложения.

Возможное превращение эфиров фосфорных кислот во внешней среде сводится к гидролитическому или окислительному деалкилированию (или деарилированию) с последующей детоксикацией.

Производные тио- и дитиофосфорных кислот окисляются с образованием токсичных соединений — Р=О-аналогов. В отличие от исходных тио- и дитиофосфатов гидролитическая детоксикация окисленных органофосфатов протекает быстрее.

Метил- и фенилкарбаматы подвергаются в основном реакции гидролиза эфирной связи, окислительному гидроксигированию и пр.

При гидролизе севина (широко применяемого представителя метилкарбаматов) образуется α -нафтол — более токсичный для рыб, нежели исходный севин.

Большая часть используемых в практике пестицидов оказывает отрицательное влияние на водоем, органолептические качества воды и живые организмы.

Характер запахов, возникающих в загрязненной пестицидами воде, весьма разнообразен. Пестициды могут сообщать воде запах земли, плесени, хлора, лука, гнилой капусты и т. д. Пестициды часто ухудшают цвет и придают неприятный вкус воде. Так, симазин, атразин, дихлоральмочевина сообщают воде беловато-мутный цвет; пирамин — специфический запах, вяжущий привкус, желтовато-мутный с коричневым оттенком цвет; трихлорпропионнитрил — запах керосина, горько-вяжущий привкус и беловато-мутный цвет и т. д.

Стойко меняют органолептические свойства воды, придавая ей желтую окраску, неприятный запах и горьковато-вяжущий привкус, дифениламин (ДФА) и дифенилдиэтилмочевина (ДФДЭМ), широко приме-

ТАБЛИЦА 2. Предельно допустимые концентрации пестицидов (мг/дм³), утвержденные Минздравом СССР в 1983–84 гг. и Главрыбводоом Министерства рыбного хозяйства в 1971–1985 гг.

Наименование пестицида и действующего вещества	В воде водоемов санитарно-бытового пользования	В воде рыбохозяйственных водоемов
Акрекс (динобутон)	0,2	Отсутствие
Актеллик (пиримифосметил)	0,01	"
Антио (формотийон)	0,004	0,0025
Атразин (атразин)	0,5	0,005
Базудин (диазинон)	0,3	Отсутствие
Волатон (фоксим)	0,2	"
Далапон (далапон)	2,0	3,0
ДДВФ (дихлорофос)	1,0	Отсутствие
Дилор (дегидрогептахлор)	0,25	0,0005
2,4-Д аминная соль	0,2	0,1
2,4-Д бутиловый эфир (бутопон)	0,5	0,004
Диурон (диурон)	1,0	0,0015
ДНОК (ДНОК)	0,05	0,002
Дурсбан (хлорпирифос)	0,02	0,005
Золон (фозолон)	0,001	Отсутствие
Каптан (каптан)	2,0	0,0006
Карбофос (малатион)	0,05	Отсутствие
Которан (флуометурон)	0,3	0,0007
Метатион (фенитротрион)	0,25	Отсутствие
Метафос (паратионметил)	0,02	"
Пирамин (хлоридазон)	2,0	0,01
Пиримор (пиримикарт)	Отсутствие	0,0007
Поликарбацин (метирам)	2,0	0,00024
Прометрин (прометрин)	3,0	0,05
Пропанид (пропанид)	0,1	0,003
Рамрод (пропахлор)	0,01	0,05
Реглон (дикват)	0,02	0,00043
Сатурн (бензиокарт)	0,05	0,0002
Севин (карбарил)	0,1	0,0005
Семерон (десметрин)	0,01	0,0005
Симазин (симазин)	Отсутствие	0,0024
Суффикс (бензодипропэтил)	1,0	Отсутствие
Трефлан (трифлуралин)	1,0	0,0003
Трихлорацетат натрия	5,0	0,035
Фосфамид (диметоат)	0,03	0,0014
Хлорофос (трихлорфон)	0,05	Отсутствие
Хлорэтанол (дикофол)	0,02	"
Цинеб (цинеб)	0,03	0,0004
Эптам (ЕРТС)	0,1	Отсутствие
Этафос (О-этил-S-пропил-2,4-дихлорфенилтиофосфат)	0,05	"

няющиеся при производстве гербицидов и присутствующие в сточных водах этих производств.

Имеется обширная литература, свидетельствующая об отрицательном влиянии пестицидов и их метаболитов на функционирование живых организмов. Установлено влияние пестицидов на их иммунологическую реактивность, репродуктивную функцию, эмбриотропное, мутагенное, тератогенное, гонадотоксическое, бластомогенное действие, влияние на отдельные системы организма.

Систематическое поступление в организм человека кумулирующих пестицидов может привести к развитию хронической интоксикации, способствовать возникновению и протеканию различных патологических состояний. Нежелательное влияние на организм усиливает поступление смеси пестицидов.

Увеличивается степень токсичности и степень кумуляции пестицидов в условиях высокогорья.

Известны представляющие угрозу для здоровья населения отдаленные эффекты влияния продуктов трансформации пестицидов, присутствующих в воде в ничтожных дозах [12].

Лимитирующими предельно допустимые концентрации пестицидов в воде являются общесанитарный, санитарно-токсикологический, органолептический или токсикологический показатели, колеблющиеся в широких пределах. Так, если для севина ПДК по органолептическому признаку равняется $0,1 \text{ мг/дм}^3$, для карбофоса — $0,05$, фосфамида — $0,03$, гексахлорана — $0,02$, то для гексахлоргентадиена эта величина составляет $0,0001 \text{ мг/дм}^3$ (табл.2).

Степень опасности пестицидов для водоемов определяется в большинстве случаев не столько абсолютным значением их предельно допустимой концентрации, сколько отношением пороговых концентраций по токсикологическому и органолептическому признакам. Чем больше значение этой величины, тем больше так называемый запас надежности, обуславливающий порядок преимущественного выбора препаратов. Так, на основании данных табл. 3 устанавливается следующий порядок выбора препарата: хлорофос, карбофос, фосфамид, метилацетофос, трихлорметафос, ацетофос, ДДВФ.

Источником поступления пестицидов в организм человека может оказаться не только вода, но и потребляемые им продукты питания, загрязненные мигрирующими по трофическим цепям пестицидами. В связи с этим защита водоемов от загрязнения последними требует использования комплексных мероприятий, в частности синтеза новых, избирательно действующих, не стабильных, не кумулирующих препаратов, упорядочения их хранения и транспортировки, повышения культуры обработки (норм расхода, сроков обработки, сроков уборки урожая), строгого соблюдения зон санитарной охраны и т. д.

ТАБЛИЦА 3. Предельно допустимые концентрации пестицидов в воде водоемов санитарно-бытового назначения [13]

Препарат	Пороговые концентрации, мг/дм ³		Т/О
	по органолеп- тическому признаку (О)	по токсиколо- гическому при- знаку (Т)	
ДДВФ*	1,0	1,0	1
Трихлорметафос	0,5	20,0	40
Хлорофос	0,05	200,0	4000
Карбофос	0,05	20,0	400
Фосфамид	0,03	4,0	133
Ацетофос	0,03	1,0	33
Метилацетофос	0,03	1,5	50

* О,О-диметил-О-2,2-дихлорвинилфосфат.

Действительно, применение ряда предохранительных мероприятий уменьшило содержание пестицидов в наших водоемах, однако и сейчас эта опасность для многих водоисточников остается реальной.

Возможность отдаленных последствий воздействия на организмы факторов малой интенсивности делает недопустимым присутствие пестицидов в воде даже в количествах значительно меньших, чем ПДК. В то же время традиционные очистные сооружения питьевого водопровода не являются надежным барьером, препятствующим попаданию пестицидов в очищенную воду. Такие данные имеются для арилалкилмочевин и их метаболитов, динитропроизводных фенолов, фосфорорганических пестицидов, производных карбаминовых, тио- и дитиокарбаминовых кислот, хлорорганических пестицидов, некоторых гетероциклических соединений.

Помимо общего отрицательного влияния пестицидов на качество воды, представляет опасность возможность трансформации пестицидов с образованием более токсичных препаратов при взаимодействии их с хлором и озоном, применяющимися при подготовке воды для питьевых целей.

Учитывая роль пестицидов в развитии сельского хозяйства, непрерывный рост их производства и сложные преобразования этих препаратов в окружающей среде и технологии водоподготовки, особое значение приобретают исследования их поведения в этих условиях. Эти сведения позволяют не только ограничить вредное влияние пестицидов на почву, атмосферу и воду, но послужат основой для разработки методов очистки загрязненной ими воды, обеспечивающих надежное ее использование в быту и многообразное применение в производственных процессах.

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Фосфорорганические соединения широко используют в народном хозяйстве в качестве активных инсектицидов, акарицидов, дефолиантов, гербицидов и др. Этому способствует не только широкий спектр пестицидного действия, но и относительно малая стабильность этих соединений во внешней среде [14]. Основными реакциями преобразования практически всех фосфорорганических пестицидов (ФОП) являются гидролиз и окисление. Эти процессы протекают в атмосфере, воде и почве, во многих биологических системах и чаще всего сопровождаются образованием малотоксичных или нетоксичных для человека продуктов. Однако в ряде случаев на первых стадиях метаболизма не исключена возможность образования весьма опасных веществ. Механизм токсического действия ФОП в основном обусловлен ингибированием активности холинэстеразы. Этот класс соединений включает препараты различной степени токсичности — от сильнодействующих до малотоксичных. Способность к кумуляции у ФОП выражена слабо, но при длительном их воздействии небольшими дозами может наблюдаться накопление и развитие интоксикации.

Несмотря на низкую стабильность ФОП, время пребывания их в воде может оказаться вполне достаточным для поступления неразложившихся препаратов в обрабатываемую на водоочистных сооружениях воду. Лимитируются фосфорорганические пестициды в воде по органолептическому признаку вредности, и значения ПДК составляют 0,1–0,003 мг/дм³, что во много раз ниже количеств, допускаемых по токсикологическому признаку. По своему химическому строению ФОП могут быть отнесены к производным ортофосфорной кислоты, фосфоновой кислоты, дифосфорной кислоты, к эфирам тио- и дитиофосфорной кислот. В большинстве случаев фосфорорганические пестициды представляют собой жидкие или кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и многих органических растворителях. Все они летучи и термически неустойчивы.

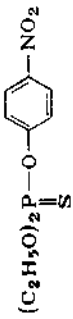
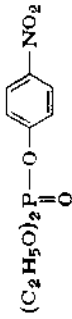
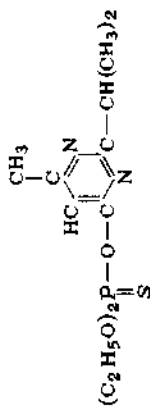
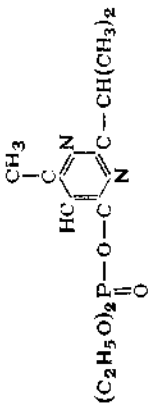
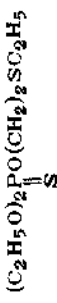
2.1. ГИДРОЛИЗ ЭФИРОВ ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

Общее строение фосфорорганических веществ, обладающих биологической активностью и используемых в качестве пестицидов, выглядит

следующим образом:
$$\begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{O(S)} \\ \diagup \quad \parallel \\ \text{P} \text{---} \text{X} \\ \diagdown \\ \text{RO} \end{array} \quad [15].$$
 Нарушение такой структуры ве-

дет обычно к потере биологической активности. Гидролитическое расщепление представляет собой наиболее часто встречающийся путь фермента-

ТАБЛИЦА 4. Влияние pH среды на скорость гидролиза некоторых фосфорорганических пестицидов

Соединение	Структурная формула	Период полураспада (в ч) в зависимости от pH					
		1,0-1,5	3,0-3,1	5,0-5,3	7,0-7,4	9,0-9,3	*
Паратион		-	4182	3670	2594	523	
Параоксон		-	4726	4156	3450	6,9	
Диазинон		-	11,8	740,7	4435,8	3263,0	
Диазоксон		-	0,4	30,7	693,5	441,2	
Деметон-S		28	10	10	8,5	4,2	

Деметон-S-метил $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})(\text{CH}_2)_2\text{SC}_2\text{H}_5$ 5,2 4,9 4,3 3,5 1,25

Деметон-S-сульфоксид $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})(\text{CH}_2)_2\text{SOC}_2\text{H}_5$ 41 37 34 20 1,6

Деметон-S-сульфон $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{S})(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 36 38 31 1,0 —

Актеллик $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 2,9 — ~192 -912 —

Азинфос-метил $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{SCH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ 24,0 9,0 8,9 4,8 0,6

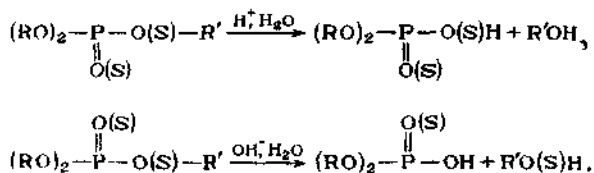
Азинфос-метилоксон $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POCH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ 4,5 4,5 4,4 2,1 —

тивного превращения всех фосфорорганических соединений, обладающих антихолинэстеразным действием [16, 17]. Возможность использования химического гидролиза в качестве метода очистки воды от ФОП определяется главным образом характером образующихся продуктов превращения, степенью их устойчивости и токсичности, их влияния на органолептику воды.

Интересные исследования гидролиза ФОП в воде выполнены в работах [18–23]. На примере большого числа препаратов рассмотрено влияние на скорость гидролитического распада pH среды, характера заместителей, температуры, катализаторов и других факторов. Особое внимание авторами уделено идентификации продуктов гидролиза и выявлению степени их токсичности. В табл. 4 приведен период полураспада в воде некоторых пестицидов при $20 \pm 2^\circ \text{C}$ в интервале pH 1,0–9,3.

Максимальная устойчивость ФОП наблюдалась в кислой среде. С повышением pH скорость гидролиза возрастала. Исключение составляли диазинон, диазоксон, актеллик, для которых характерна высокая стабильность в нейтральной среде.

Изучение кинетики и продуктов гидролиза позволило установить, что щелочной гидролиз эфиров фосфорных кислот обычно протекает с разрывом связи фосфор–кислород ($\text{P}-\text{O}(\text{S})$), в то время как при кислотном гидролизе происходит преимущественное расщепление углерод–кислородного фрагмента ($\text{O}(\text{S})-\text{R}'$). Следует отметить, что в кислой среде, в отличие от щелочной, диэфиры фосфорных кислот подвержены дополнительному гидролизу до первичных эфиров. Обобщенные реакции этих двух видов гидролиза записываются следующим образом:



При щелочном гидролизе, вследствие высокой нуклеофильности, гидроксид-ион может вести атаку непосредственно на атом фосфора, имеющий частичный положительный заряд. Молекула же воды из-за меньшей нуклеофильности будет участвовать, по-видимому, в атаке на ключевой атом углерода алкильного или алкоксильного радикала, что и приводит к разрыву связи углерод–кислород в кислой среде. Этому процессу предшествует, вероятно, протонирование эфирного кислорода, что на следующем этапе существенно облегчает нуклеофильную атаку.

Однако процесс гидролиза эфиров фосфорных кислот, по-видимому, более сложен и далеко еще полностью не исследован. Так, некоторые фосфорорганические соединения не следуют общему правилу щелочного и кислотного гидролиза, и во многих случаях место расщепления связи, равно как и скорость гидролитического распада, существенно зависят от природы заместителей. Метилвые эфиры фосфорной кислоты гидролизуются в воде с большей скоростью, нежели соответствующие этиловые эфиры (см. табл. 4, деметон-S и деметон-S-метил). По-видимому, в этом случае снижение реакционной способности связано с уменьшением значения положительного заряда на атоме фосфора вследствие положительного индукционного эффекта алкильной цепи алоксигруппы. Отчетливо проявляется индукционный эффект R'-группировки на примере гидролиза тимета [O,O-диэтил-S-(этилтиометил)дитиофосфат] и тиодеметона [O,O-диэтил-S-[2-(этилтио)этил]дитиофосфат]. Последний отличается от тимета дополнительной CH₂-группой в R'-заместителе, что делает его в 18 раз более стабильным, нежели тимет.

Заметное тормозящее действие фенильных заместителей легко прослеживается при сравнении скорости гидролиза тимета, фенкаптона [O,O-диэтил-S-(2,5-дихлорфенилтиометил)дитиофосфат] и карбофенотиона [O,O-диэтил-S-(4-хлорфенилтиометил)дитиофосфат]. Период полураспада этих пестицидов при pH 6,0 и 70 °C соответственно равен 1,75; 92 и 110 ч. Меньшая, чем у карбофенотиона, устойчивость в водных растворах фенкаптона связана с присутствием дополнительного атома хлора в ароматическом кольце. Изменение реакционной способности фосфорорганических пестицидов в зависимости от природы заместителей ароматического кольца видно при сравнении скорости гидролиза трихлорметафоса [O,O-диметил-O-(2,4,5-трихлорфенил)тиофосфат], метатиона [O,O-диметил-O-(3-метил-4-нитрофенил)тиофосфат] и байтекса [O,O-диметил-O-(4-метилтио-3-метилфенил)тиофосфат], периоды полуразложения которых при pH 6,0 и 70 °C соответственно равны 10,5; 11,2 и 22,4 ч. Как и следовало ожидать, во всех случаях электроноакцепторные группы ароматического кольца ускоряют, а электронодонорные тормозят разложение в воде соответствующих эфиров.

Сопоставляя скорость гидролиза пестицидов — производных фосфорной кислоты нетрудно убедиться, что помимо индуктивных эффектов R- и R'-группировок на скорость процесса оказывает влияние электроотрицательность атомов кислорода и серы, связанных с атомом фосфора. В общем случае пестициды — производные тио- и дитиофосфорной кислот более стабильны, нежели соответствующие оксопроизводные, что обусловлено более высокой электроотрицательностью атома кислорода по сравнению с атомом серы (см. табл. 4 — диазинон и диазоксон; азинфос-метил и азинфос-метилоксон). Однако в ряде случаев замена фосфорильной серы на кислород снижает реакционную способность пестицидов в реакциях гидролиза. Так, разложение паратиона в нейтраль-

ной и кислой средах протекает с более высокой скоростью, чем гидролиз его $P=O$ -аналога — параоксона. И только в щелочной среде (при $pH > 9$) наблюдается обратное явление. В этом случае разложение параоксона протекает в 7 раз быстрее, чем паратиона (см. табл. 4).

В работе [22] рассмотрен гидролиз ряда фосфорорганических инсектицидов. Объектами изучения служили диазинон, гардона [О,О-диметил-О-2-хлор-1-(2,4,5-трихлорфенил)винилфосфат] и волатон (α -цианобензальдегид-О,О-диэтилтиофосфорил-О-оксим). Работа выполнялась в связи с изучением поведения этих соединений в растениях. Результаты по гидролитическому распаду гардоны и диазинона в зависимости от температуры и кислотности среды свидетельствуют о достаточно высокой устойчивости гардоны по сравнению с диазином. Так, при pH 3 и $5^\circ C$ период полураспада ($\tau/2$) гардоны составил 90 дней, а при $60^\circ C$ — 45 дней, в случае диазинона при том же значении pH и $35^\circ C$ $\tau/2 = 51$ дню. С повышением pH скорость гидролитического разложения всех исследованных препаратов увеличивалась, и в нейтральных растворах при $50^\circ C$ $\tau/2$ волатона, гардоны и диазинона составлял соответственно 21 ч, 12 и 9 дней.

В работе [23] приведены результаты исследований кинетики гидролиза пестицидов — производных фосфоновой кислоты (афоса, бутоната, тракефона). Установлены константы скорости этого процесса в широком интервале значений pH , идентифицированы продукты гидролиза, рассмотрен механизм процесса. Показано (табл. 5), что максимальная устойчивость фосфонатов характерна для кислой среды, причем наибольшей устойчивостью обладает афос. По скорости разложения в кислых растворах исследуемые вещества располагались в ряд: афос < бутонат < тракефон.

В щелочной среде наблюдалась иная зависимость скорости гидролиза от pH . Наиболее устойчив в этом случае оказался тракефон, афос же в слабощелочных растворах не обнаруживался уже через 15 мин. Устойчивость к щелочному гидролизу этих соединений изменялась в ряду: тракефон > бутонат > афос. Полученные в работе данные хорошо согласуются с механизмом гидролиза эфиров фосфоновой кислоты, катализируемого кислотами и щелочами. Изменения реакционной способности исследуемых пестицидов в зависимости от природы заместителя объясняются авторами исходя из представлений о различной электроотрицательности соседних с фосфором атомов и групп, индуктивным влиянии алкильных групп в алкилфосфонатах и возможности $p_\pi - d_\pi$ -сопряжения.

В ряде работ изучалось влияние на скорость гидролиза катализаторов — ионов различных металлов. Эти исследования представляют определенный интерес, так как многие металлосодержащие фунгициды применяют на практике совместно с другими пестицидами и образующиеся при гидролизе ионы металлов могут оказывать воздействие на

ТАБЛИЦА 5. Влияние pH среды на скорость гидролитического распада некоторых фосфонатов

температура опытов 22 °С

Препарат	Химическое название	Период полураспада (в ч) в зависимости от pH		
		1,9	7,5	11,6
Афос	О,О-Дифенил (1-ацетокси-2,2,2-трихлорэтил) фосфонат	397	0,05	Не обнаружен
Бутонат	О,О-Диметил (1-бутирокси-2,2,2-трихлорэтил) фосфонат	288	0,8	0,05
Тракефон	О,О-Дибутыл (1-бутиламиноциклогексил-1) фосфонат	75	2,2	0,6

скорость их гидролитического превращения. На примере гидролиза пестицидов — производных тиофосфорной кислоты (дурсбана, диазинона и трихлорметафоса) установлено, что ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} являются более эффективными катализаторами, нежели Mg^{2+} , Ca^{2+} и Al^{3+} [24]. По мнению авторов, при гидролизе диазинона или близких по строению соединений образуются хелатные комплексы путем присоединения ионов Cu^{2+} к атомам азота гетероциклического кольца или серы, связанной с атомом фосфора.

В работе [22] проводилось изучение кинетики гидролитического разложения волатона, диазинона, карбофоса и актеллика в присутствии ряда катализаторов. При этом установлено, что ионы Cu^{2+} в этом процессе более эффективны, нежели ионы Zn^{2+} , причем сульфат меди ускоряет, а хлорокись меди* затормаживает разрушение пестицидов. На этом основании сделано заключение о целесообразности совместного применения ФОП с хлорокисью меди — с целью увеличения длительности действия препаратов.

Сопоставление скорости гидролиза химически чистых и технических пестицидных препаратов показало, что наполнители, входящие в состав последних, затормаживают эту реакцию. В работе [25] приведены кинетические параметры реакций гидролиза некоторых технических препаратов фосфорорганических пестицидов. Работа выполнялась с целью выяснения возможности применения процесса гидролиза для очистки сточных вод. Эти данные приведены в табл. 6.

В среде близкой к нейтральной (pH 8) устойчивость к гидролизу возрастала в ряду: хлорофос < трихлорметафос < карбофос < фосфамид. Разложение пестицидов на 50 % проходило за 3—10 сут. Исключение

* „Хлорокись меди” — техническое название пестицидного препарата. Его динимны — куприол, купритокс. Формула этого вещества — $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0-3$.

ТАБЛИЦА 6. Скорость гидролиза фосфорорганических пестицидов

Пестицид	рН 8,0–8,3		рН 11,0–11,8	
	$K \cdot 10^3, \text{ч}^{-1}$	$\tau/2, \text{сут}$	$K \cdot 10^3, \text{ч}^{-1}$	$\tau/2, \text{сут}$
Актеллик	0,6	46,2	8,1	0,4
Карбофос	5,6	5,2	3,6	0,8
Трихлорметафос	6,7	4,3	2,2	1,3
Фосфамид	2,8	10,5	3,0	1,0
Хлорофос	9,4	3,1	Быстрое разложение	

составлял актеллик, который, как показано [26], подвергается гидролизу в присутствии кислот и щелочей, но весьма устойчив в нейтральной среде. При рН 11 все исследованные пестициды очень быстро разлагались: $\tau/2$ не превышал 1,5 сут. В этих условиях устойчивость препаратов несколько менялась, понижаясь в ряду: хлорофос > актеллик > карбофос > фосфамид > трихлорметафос. Наименее стойким из рассматриваемых соединений оказался хлорофос, скорость разложения которого в сильнощелочной среде не поддавалась измерению. Продуктом разложения хлорофоса в этих условиях являлся О,О-диметил-О-2,2-дихлорвинилфосфат (ДДВФ) — соединение весьма токсичное ($\text{ЛД}_{50} = 80 \text{ мг/кг}$).

ДДВФ широко используют в качестве инсектицида для борьбы с грызунами вредителями растений и эктопаразитами животных. Он так же, как и хлорофос, гидролизует в воде, но с меньшей скоростью. Показано [27], что кинетика процесса гидролитического разложения ДДВФ в водных растворах описывается уравнением реакции 1-го порядка, причем солевой состав воды и биофакторы ускоряют его распад. Так, константа скорости гидролиза в водопроводной воде при 20°C составляет $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ сут}^{-1}$ ($\tau/2 = 16,8 \text{ сут}$). В дистиллированной воде при той же температуре $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ сут}^{-1}$ ($\tau/2 = 25,9 \text{ сут}$).

В этой же работе приведены результаты кинетических исследований гидролиза фунгицида рицида П $[(\text{CH}_3)_2\text{CNO}]_2\text{P}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, который

может поступать в водоемы в результате сброса дренажных вод. Нормируется рицид П в воде весьма жестко, ПДК его составляет $0,003 \text{ мг/дм}^3$. Константа скорости гидролиза рицида в водопроводной воде при 20°C равна $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ сут}^{-1}$ ($\tau/2 = 3,8 \text{ сут}$), в дистиллированной воде — $1,05 \times 10^{-2} \text{ сут}^{-1}$ ($\tau/2 \approx 6,6 \text{ сут}$), т. е., как и при гидролизе ДДВФ, на скорость процесса оказывают влияние биофакторы и солевой состав воды.

Образование токсичных веществ в результате гидролиза отмечалось и в случае бутоната и афоса [23]. Продуктом гидролиза таких препаратов, как метафос ($\text{ЛД}_{50} = 15\text{--}20 \text{ мг/кг}$) и паратион ($\text{ЛД}_{50} = 6,4 \text{ мг/кг}$), является *n*-нитрофенол — вещество, токсичность которого близка к токсичности исходных препаратов (ЛД_{50} для собак — 10 мг/кг).

Таким образом, гидролиз может служить методом предварительной очистки воды не для всех фосфорорганических пестицидов. Гидролитическое разложение может рассматриваться как перспективный и экономичный метод предочистки природных и сточных вод только при условии образования веществ менее опасных, нежели исходные препараты, или в случае, когда продукты реакции могут быть возвращены в производство.

2.2. ДЕСТРУКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФОСФОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ

Вопросы, связанные с действием окислителей на ФОП, начали обсуждаться в литературе сравнительно недавно — с начала 60-х годов. Основанием к этому послужили наблюдения ряда авторов о повышении антихолинэстеразной активности некоторых фосфорорганических препаратов в результате их биологического, окислительного превращения — $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{X}$ в $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{X}$. Выяснение степени токсичности образующихся оксонов привело к необходимости синтеза этих веществ, который и был осуществлен путем окисления соответствующих пестицидов.

Следует отметить, что в молекуле тио- и дитиофосфатов легко подвержена окислению не только тионная сера, но и атомы серы меркаптогруппы. Такие соединения, как деметон, тимет, в зависимости от природы окислителя (H_2O_2 , KMnO_4 , пероксиокислоты) и введенных его количеств были окислены до соответствующих сульфоксидов и сульфонов [19].

Исследование возможности разложения ФОП в воде под действием хлора в основном проводили на лабораторных моделях, и несмотря на различные концентрационные условия, в целом, полученные данные хорошо согласуются между собой. На примере паратиона [28], карбофоса и фосфамида [29] установлено, что в нейтральных водных растворах при обычной температуре эти препараты достаточно легко разрушаются хлором. При концентрации паратиона в воде 10 мкг/дм^3 дозы хлора от 5 до 7 мг/дм^3 при времени контакта 90 мин обеспечивали его разложение на 76 – 99 %. В случае карбофоса (1 мг/дм^3) и фосфамида (1 мг/дм^3) полное разложение пестицидов достигалось обработкой их растворов дозой хлора, равной 1 мг/дм^3 . Высказано [28] предположение о возможности образования токсичного $\text{P}=\text{O}$ -аналога паратиона — параоксона, но аналитически оно подтверждено не было.

Озон дозой 1 – 2 мг/дм^3 окислял нейтральные растворы паратиона в параоксон [28], а увеличение дозы введенного озона до 50 мг/дм^3 обеспечивало практически полное разложение этих препаратов (99 %). Карбофос (4 мг/дм^3) и фосфамид (2 мг/дм^3) в этих же условиях ($\text{pH } 7,0$, 20°C) только частично разрушались озоном (20 – 25 мг/дм^3), и при этом не были идентифицированы в растворе токсичные оксопроизводные [29]. Менее эффективным оказалось действие на исследуемые

препараты перманганата калия. Так, обработка растворов карбофоса ($1,0 \text{ мг/дм}^3$) и фосфамида ($1,0 \text{ мг/дм}^3$) дозой KMnO_4 , равной 60 мг/дм^3 , при времени контакта 60 ч практически не отразилась на содержании пестицидов [29]. В литературе описана дезодорация и обезвреживание воды, содержащей метафос, карбофос, трихлорметафос, М-81 в концентрациях $1\text{--}10 \text{ мг/дм}^3$, озоном и хлором. Однако степень очистки контролировали только органолептически. Отмечено, что введение в раствор избыточных количеств активного хлора может привести к появлению в воде запахов и окраски, несвойственных исходному веществу.

Детальные исследования действия окислителей на различные классы ФОП выполнены в ИКХХВ АН УССР. При взаимодействии с активным хлором фосфорорганических соединений в зависимости от строения вещества, соотношения реагентов и pH среды возможно как окисление, так и хлорирование исходного препарата. Примером может служить взаимодействие с хлором водных растворов метафоса. В кислой среде (pH 2,5) протекает реакция хлорирования метафоса с образованием соответствующих хлорпроизводных, а при повышении pH — реакция окисления с образованием токсичного $\text{P}=\text{O}$ -аналога метафоса — метилпараоксона. При обработке хлором в условиях значительного его избытка (молярное соотношение $M=50:1$) количество метафоса, превратив-

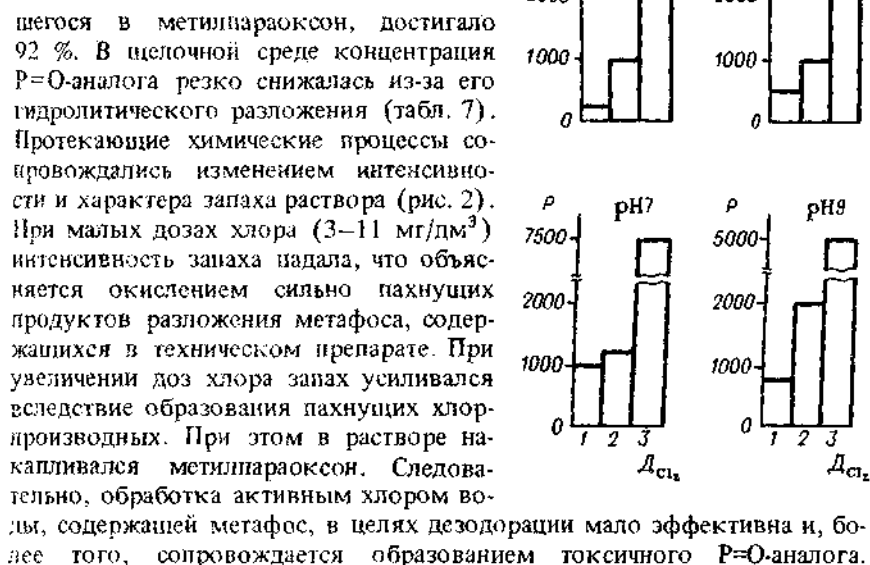
ТАБЛИЦА 7. Действие активного хлора на водные растворы метафоса
Исходная концентрация метафоса 10 мг/дм^3 .

pH среды	Остаточная концентрация хлора, мг/дм^3	Содержание прореагировавшего хлора, мг/дм^3	Расход молей хлора на моль метафоса	Остаточная концентрация метилпараоксона*, мг/дм^3
$M=5:1$				
2,6	3,5	10,0	3,7	0,20
5,0	3,5	10,0	3,7	1,25
7,2	8,5	5,0	1,8	2,10
9,7	11,4	2,1	0,8	1,25
$M=10:1$				
2,4	13,6	13,4	4,9	0,55
5,1	17,0	10,0	3,7	1,0
7,0	19,0	7,2	2,6	0,75
9,8	23,4	3,6	1,3	0,20
$M=50:1$				
2,2	102,5	32,5	12,0	9,2
4,3	112,1	22,9	8,4	9,2
6,5	122,5	12,5	4,6	9,2
9,0	126,4	8,6	3,2	0,90

* Во всех случаях в растворах после хлорирования метафос не обнаружен.

Рис. 2. Влияние дозы хлора (D_{Cl_2}) и pH на значение пороговой интенсивности запаха (P) раствора метафоса

D_{Cl_2} , мг/дм³: 1 — 13,5; 2 — 27,0; 3 — 135,0



пегося в метилпараоксон, достигало 92 %. В щелочной среде концентрация $P=O$ -аналога резко снижалась из-за его гидролитического разложения (табл. 7). Протекающие химические процессы сопровождалась изменением интенсивности и характера запаха раствора (рис. 2). При малых дозах хлора (3–11 мг/дм³) интенсивность запаха падала, что объясняется окислением сильно пахнущих продуктов разложения метафоса, содержащихся в техническом препарате. При увеличении доз хлора запах усиливался вследствие образования пахнущих хлорпроизводных. При этом в растворе накапливался метилпараоксон. Следовательно, обработка активным хлором воды, содержащей метафос, в целях дезодорации мало эффективна и, более того, сопровождается образованием токсичного $P=O$ -аналога.

В отличие от метафоса хлорофос с хлором не взаимодействовал, даже при значительных избытках последнего. Небольшое понижение концентрации хлорофоса в растворе (примерно на 10 %) вызвано, вероятно, его частичным гидролизом [25]. Дихлорофос реагировал с хлором в чрезвычайно узких пределах pH, соответствующих кислой среде. Как известно, в этих условиях хлор находится преимущественно в молекулярной форме, и взаимодействие его с дихлорофосом сводится к реакции присоединения по месту двойной связи с образованием O,O -диметил- $O,1$ -хлор-2,2,2-трихлорэтилфосфата — соединения, обладающего аналогично бромпроизводному сильными инсектицидными свойствами [15].

Возможность использования хлора для обезвреживания эфиров дитиофосфорной кислоты изучена на примере фосфамида и карбофоса. Установлено, что одновременно с окислением карбофоса и фосфамида происходит гидролитическое разложение как исходных веществ, так и образующихся $P=O$ -аналогов. На рис. 3 приведены типичные кривые, отражающие процесс взаимодействия хлора с эфирами дитиофосфорной кислоты. Как видно из приведенных данных, полное разложение карбофоса достигается при дозах хлора, превышающих 300 мг/дм³. Изменение интенсивности запаха растворов дитиофосфатов под действием хлора представлено на рис. 4. Наибольший эффект дезодорации фосфамида и карбофоса достигается при действии малых доз хлора, и следует его

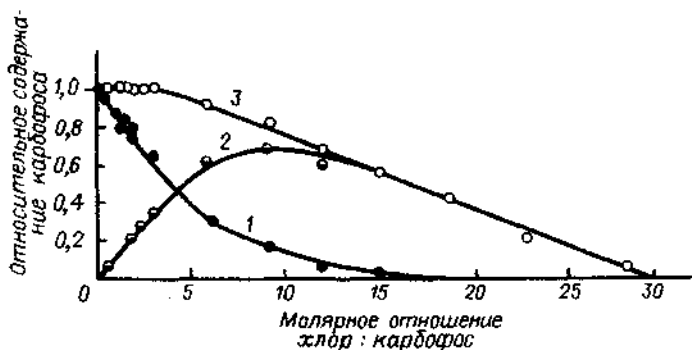


Рис. 3. Разложение карбофоса хлорной водой:

1 — изменение содержания карбофоса; 2 — изменение содержания Р=О-аналога карбофоса; 3 — разложение карбофоса и его Р=О-аналога до нетоксичных продуктов

отнести, как и в случае метафоса, за счет окисления примесей, содержащихся в технических препаратах. С повышением дозы введенного хлора начиналось интенсивное окисление, сопровождающееся образованием Р=О-аналогов. При этом запах растворов, характерный для исходных серусодержащих соединений, уменьшался. Одновременно с этим происходило хлорирование метаболитов, что приводило к появлению новых интенсивных запахов, не свойственных исходным веществам и требующих дополнительной очистки. В частности, возникновение хлораминного запаха вызывалось продуктами хлорирования метиламина.

Возможность использования гипохлорита натрия для разложения диазинона рассмотрена в работе [30]. Идентифицированы продукты реакции и предложена схема разложения диазинона под действием хлорноватистой кислоты. Схемой предусмотрены следующие превращения

диазинона: окисление его в высокотоксичный диэзоксон, гидролиз последнего с образованием диэтилфосфата и 2-изопропил-4-метил-6-оксопиримидина, хлорирование пи-

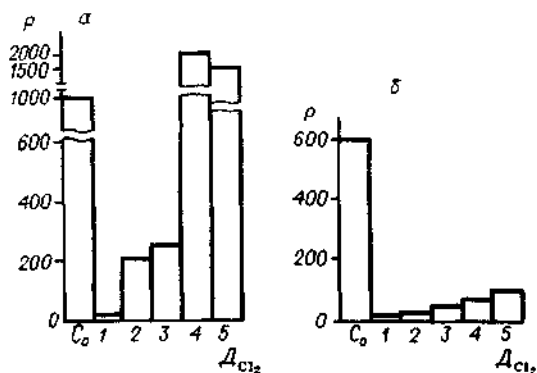


Рис. 4. Влияние дозы хлора на значение пороговой интенсивности запаха растворов фосфамида (а) и карбофоса (б)

D_{Cl_2} , мг/дм³: C_0 — исходная; 1 — 5,2; 2 — 10,0; 3 — 20,0; 4 — 40,0; 5 — 100,0

римидинового кольца с последующим его распадом. Основным продуктом разложения диазинона, по мнению авторов, является трихлоруксусная кислота, соединение малотоксичное для водной флоры [30].

В этом же исследовании показано, что гипохлорит натрия не обеспечивает обезвреживания всех компонентов, входящих в состав технического препарата. Образующиеся хлорированные ароматические продукты в реакциях с к. э. (концентрат эмульсии) диазинона будут, по-видимому, вносить определенный вклад в остаточную токсичность реакционной смеси.

Изучено также взаимодействие активного хлора с диазиноном [31]. Исследования проводили на химически чистом препарате в широком интервале значений pH и молярных отношений реагентов. Анализ полученных результатов (рис. 5) показал, что этот процесс зависит от активной реакции среды. В кислой и слабощелочной средах хлорирование протекает достаточно эффективно. С повышением pH разложение диазинона затрудняется. Так, введение в раствор избыточных количеств активного хлора (40–60 мг/дм³), обеспечивающих при pH 4 и 8,2 полное разложение диазинона, при pH 10,9 снижает концентрацию препарата в растворе не более чем на 50 %. Обращает на себя внимание тот факт, что при достаточно высоком содержании активного хлора в исходном растворе количество прореагировавшего хлора на моль диазинона составляет лишь 3–4 моль, что свидетельствует о неглубоком разложении препарата. Судя по расходу активного хлора взаимодействие его с диазиноном сводится к окислению тионной серы и образованию высокотоксичного оксона [30]. При pH 4,0 это потенциально опасное соединение образуется, вероятно, в качестве устойчивого промежуточного вещества, в то время

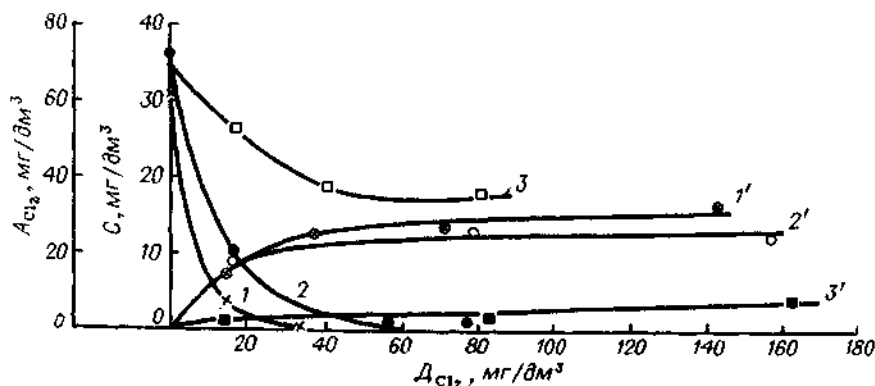


Рис. 5. Зависимость концентрации (C) диазинона (1 – 3) и содержания (A_{Cl_2}) прореагировавшего хлора (1' – 3') от дозы введенного хлора
pH: 1, 1' – 4,0; 2, 2' – 8,2; 3, 3' – 10,9

как при pH 8,4 оно достаточно быстро гидролизруется. В условиях 10-кратного молярного избытка хлора полное исчезновение диазинона в растворе при pH 8,4 и 20 °C наблюдается через 10 мин после смешения веществ.

Таким образом, наиболее благоприятным условием для разложения диазинона активным хлором является слабощелочная среда, в которой активный хлор присутствует в виде ОСГ- и НОСІ-форм, обеспечивающих как достаточно быстрое образование Р=О-аналога диазинона, так и последующий его гидролиз.

В целом анализ приведенных данных свидетельствует о том, что хлор в качестве реагента для обезвреживания ФОП в воде не представляет большого практического интереса, так как с одними соединениями он не реагирует (хлорофос), с другими же (метафос, диазинон, карбофос, фосфамид) может образовывать токсичные соединения. При дозах хлора 3–5 мг/дм³, применяющихся на водоочистных станциях для обеззараживания воды и улучшения процесса коагуляции, возможна дезодорация воды, содержащей ФОП, за счет окисления наполнителей, находящихся в товарных продуктах, однако, основные вещества при этом разрушаться не будут. Особую опасность представляют случаи, когда технологической схемой предусмотрена обработка воды повышенными дозами хлора и возможно превращение пестицидов в более токсичные, интенсивно пахнущие хлорпроизводные. Так, хлорирование водных растворов рещида П сопровождается появлением устойчивого интенсивного запаха вследствие образования хлормеркаптана [27].

В исследованиях, выполненных нами при изучении возможности использования озона для разложения фосфорорганических соединений, особое внимание уделено условиям образования и разложения высокотоксичных промежуточных веществ, определению расхода озона и токсикологической оценке продуктов деструкции.

Обнадеживающие данные получены при использовании озона для обезвреживания в воде метафоса. В среде, близкой к нейтральной, окисление метафоса протекает на 90–95 % при расходе озона 0,32 мг на 1 мг пестицида; и-нитрофенол в пробах отсутствует (табл. 8). Повышение pH раствора способствует гидролитическому разложению метилпараоксона, а при озонировании метафоса в щелочной среде (pH 10,4) в конечных продуктах Р=О-аналог практически отсутствует.

Значительное поглощение озона, наблюдавшееся после полной деструкции метафоса, обусловлено, очевидно, окислением первичных продуктов деструкции и наполнителей, содержащихся в техническом препарате. Об этом свидетельствует также и резкое уменьшение интенсивности запаха обрабатываемой воды (см. табл. 8).

Процесс окисления диазинона озоном осуществляется в диффузионно-кинетической области и сопровождается глубокой деструкцией пестицида, затрагивающей и гетероциклическую часть молекулы [31].

ТАБЛИЦА 8. Действие озона на водные растворы метафоса

Исходная концентрация метафоса 10 мг/дм³. Интенсивность запаха исходного раствора 25000.

Доза введенного озона, мг/дм ³	Содержание поглощенного озона, мг/дм ³	Остаточная концентрация, мг/дм ³		Интенсивность запаха
		метафоса	метилпараоксона	
рН 6,7				
23,0	1,7	1,0	0,5	7000
60,0	3,2	0,5	0,7	700
119,0	20,6	Не обнаружен	0,5	250
298,0	165,8	„	0,2	125
рН 8,0				
11,2	2,3	1,0	0,2	350
22,4	10,6	0,3	0,3	300
45,2	14,4	Не обнаружен	0,3	200
32,0	24,5	„	0,2	150
116,0	46,0	„	Не обнаружен	100
216,0	114,6	„	„	75
447,0	301,3	„	„	50
рН 10,4				
69,0	5,1	0,3	Не обнаружен	7000
161,0	59,5	Не обнаружен	„	1000
362,0	188,0	„	„	50

Количество озона, обеспечивающее полное разложение моля диазинона, составляет примерно 6 моль (0,95 мг/мг). Изменение pH раствора существенно не сказывается на скорости реакции, что позволяет проводить процесс в широком интервале значений pH.

Озон является перспективным реагентом также и для деструкции пестицидов — эфиров дитиофосфорной кислоты, обеспечивая при правильном подборе режима озонирования глубокое их разложение. На рис. 6 на примере карбофоса представлены результаты окисления озон дитиофосфатов. При сопоставлении изменения интенсивности запаха растворов карбофоса с его химическими превращениями видно, что дезодорация растворов карбофоса под действием небольших доз озона (~ 10 мг/дм³) связана с окислением тионной серы и образованием менее пахнущего, но весьма токсичного Р=О-аналога. Увеличивая дозу озона, можно добиться полной дезодорации раствора и разложения дитиофосфата с образованием нетоксичных продуктов реакции. Повышение pH от 6,5 до 10,5 интенсифицирует как процесс окисления ФОП, так и гидролиз промежуточных продуктов.

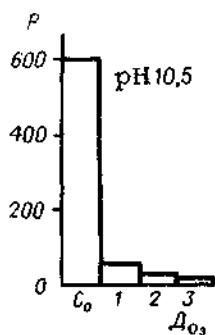
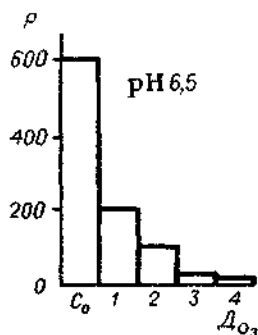


Рис. 6. Влияние дозы озона (D_{O_3}) и pH на значение пороговой интенсивности запаха раствора карбофоса

D_{O_3} , мг/дм³: 1 — 50,0; 2 — 100,0; 3 — 120,0; 4 — 200,0

При использовании озона для дезодорации водных растворов эфиров дитиофосфорной кислоты интенсивность запаха раст-

вора в процессе окисления непрерывно ослабевает (см. рис. 6).

При озонировании дихлорофоса происходит практически полное разрушение последнего при небольших дозах озона. Присутствие хлорид-ионов в растворах после озонирования свидетельствует о разрушении дихлорофоса с частичной его минерализацией (в среднем около 30 %).

В противоположность дихлорофосу хлорофос в аналогичных условиях практически не взаимодействует с озоном. Поэтому для обезвреживания озонем в воде хлорофоса целесообразно предварительно перевести его в дихлорофос путем повышения pH раствора до 8,5–9,0. Возможность разложения хлорофоса таким способом проверена на образцах воды р. Днепр, содержащих хлорофос. pH испытуемой воды доводили до 8,5–9,0 с помощью известкового молока. Установлено, что хлорофос полностью переходит в дихлорофос в течение 30 мин. Результаты опытов представлены в табл. 9.

Из полученных данных следует, что обработка воды озоном в исследованных условиях приводит к полному разрушению этих пестицидов. Одновременно улучшаются и другие показатели качества воды; цветность ее уменьшается до 20°, запах снижается до 2 баллов.

Схемы реакций озонирования ФОП применительно к очистке питьевой воды рассмотрены в работе [32]. На примере окисления озоном ряда пестицидов — паратиона, карбофоса, фозалона, димерокса — идентифицированы основные промежуточные и конечные продукты реакции, и в соответствии с полученными результатами и проведенными теоретическими расчетами по установлению места атаки озона предложены различные реакционные схемы их окисления. Показано, что окисление тиофосфатов озоном осуществляется по механизму 1,3-присоединения по двойной P=S-связи, а основным промежуточным продуктом реакции является оксон. В случае озонирования эфиров дитиофосфорной кислоты отмечается конкурирующая реакция между 1,3-присоединением озона по P=S-связи и его электрофильной атакой по второму атому серы, который, согласно расчету, представляет возможный реакционный

центр. При этом оксон не является основным промежуточным продук-

том, а разрыв связи $\text{>P}^{\text{II}}-\text{S}-$ приводит к димеризации и образованию дисульфидных продуктов.

При озонировании амидов фосфорной кислоты имеет место электрофильная атака озона по атому азота. Окисление этой группы веществ протекает наиболее сложно, с большим числом промежуточных веществ.

В случае димефокса $\text{F}-\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ наблюдаются три типа реакций:

окисление метильных групп, приводящее к веществам с альдегидной функцией; разрыв P-N-связи, сопровождающийся образованием легко-окисляемого диметиламина, и наконец замена атома фтора на диметил-аминную группу.

На основе полученных данных авторы считают, что по отношению к фосфорорганическим соединениям озон ведет себя как электрофиль-ный агент, а реакционными центрами окисляемых молекул являются двойная P=S-связь в тиофосфатах, атомы серы в дитиофосфатах и атомы азота в амидах фосфорной кислоты. Строение продуктов окисления за-висит от природы заместителей.

Согласно нашим исследованиям малоэффективными окислителями для обезвреживания ФОП в воде являются перманганат калия и диоксид марганца. Из всех исследованных пестицидов (хлорофос, дихлорофос, карбофос, фосфамид, метафос) только дихлорофос разрушается под действием KMnO_4 при расходе окислителя в среднем 0,94 моль на моль дихлорофоса (0,7 мг/мг). Хлорофос с перманганатом калия не взаимо-действует, а метафос, карбофос и фосфамид под действием избыточных количеств окислителя превращаются в соответствующие P=O-аналоги.

Возможность дезодорации растворов карбофоса и фосфамида пер-манганатом калия и диоксидом марганца исследована нами в условиях, исключающих образование P=O-аналогов — при молярных соотношениях окислителя и пестицида, равных 1:1. При этом отмечено ослабление запаха раствора не более чем на 25—50 %.

ТАБЛИЦА 9. Озонирование речной воды, загрязненной хлорофосом
Интенсивность запаха воды 5 баллов. Исходная цветность воды 91°.

Исходная кон- центрация хлорофоса, мг/дм ³	Доза введенно- го озона, мг/дм ³	Остаточная концентрация, мг/дм ³		Цветность после озони- рования, градусы
		хлорофоса	дихлорофоса	
5,0	5,0	Не обнаружен	0,02	37,0
5,0	10,0	"	0,02	26,0
5,0	20,0	"	Не обнаружен	20,0
7,0	20,0	"	"	20,0

ТАБЛИЦА 10. Кинетика фотолитического разложения некоторых фосфорорганических пестицидов

Пестицид	$K \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\tau/2$, мин	Пестицид	$K \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$\tau/2$, мин
Актеллик	30,70	2,3	Фталофос	~1,0	69,3
Карбофос	2,50	27,7	Хлорофос	7,80	2,3
Фозалон	0,80	86,6	Цидиал	6,00	11,5
Фосфамид	5,40	12,8			

Помимо рассмотренных выше окислителей следует остановиться на перексиде водорода и УФ-облучении.

Освоение химической промышленностью многотоннажного производства водных растворов пероксида водорода привлекло к этому окислителю внимание специалистов в области водоочистки, в связи с отсутствием образования посторонних веществ при его использовании ($H_2O_2 = H_2O + O$), безвредностью для здоровья человека и простотой применения. УФ-облучение давно успешно применяют для безреагентного обеззараживания воды. Действие УФ-лучей на водные растворы многих фосфорорганических препаратов сопровождается их деструкцией. Отмечено [33], что превращение эфиров тио- и дитиофосфорных кислот под воздействием УФ-лучей осуществляется путем окисления и приводит к образованию высокотоксичных Р=О-аналогов. Последние обнаружены в продуктах фотолиза фозалона [О,О-диэтил-S-(4-хлорбензил)тиофосфат], фосфамида, фталофоса [О,О-диметил-S-фенилимидометилдитиофосфат], метатиона [33, 34], цианокса [О,О-диметил-О-(4-цианофенил)тиофосфат]. Кинетические данные процесса фотолиза некоторых ФОП приведены в работах [33, 35] (табл. 10).

Как видно из данных таблицы, максимальная скорость деструкции наблюдается у актеллика, минимальная — у фозалона, остальные пестициды занимают промежуточное положение между ними. В работе [35] дана гигиеническая оценка фотолитического метода при использовании его для обезвреживания в воде хлорофоса, фосфамида, карбофоса, актеллика. Полученные в санитарно-токсикологическом эксперименте результаты свидетельствуют, что фотолиз исследуемых соединений не приводит к образованию более токсичных веществ, хотя некоторую токсичность продукты деструкции сохраняют. Авторы работы рекомендуют для полной детоксикации воды подвергнуть ее дополнительной очистке коагулянтами. Возможность образования в результате фотолиза более токсичных соединений рассмотрена [36] на примере фотолиза фосфонатов — афоса и бутоната.

Использование пероксида водорода и УФ-облучения для обезвреживания в воде ФОП изучено нами на примере дихлорофоса, хлорофоса, метафоса, карбофоса и фосфамида. Установлено, что в интервале молярных отношений 1 : 1 — 1 : 20 исследуемые препараты пероксидом водорода

практически не окисляются, а под действием УФ-лучей при времени экспозиции 60 мин разрушаются в среднем лишь на 5—30 %. При комбинации пероксида водорода и УФ-облучения полученные результаты для различных препаратов не идентичны. Так, дихлорофос обезвреживается при 5-кратном молярном избытке пероксида водорода, хлорофос — при соотношении окислителя и пестицида 40 : 1. Разложение тио- и дитиофосфатов (метафоса, фосфамида и карбофоса) под действием пероксида водорода и УФ-облучения протекает через стадию образования $R=O$ -аналогов с различной степенью устойчивости. Метафос и фосфамид обезвреживаются полностью при 22- и 11-кратных молярных избытках окислителя. Нетоксичность продуктов окисления в этих случаях подтвердилась при токсикологических исследованиях [37].

Возможность возникновения токсичных промежуточных продуктов при окислении ФОП послужила основанием для отрицательной оценки окислительного метода применительно к очистке от этих препаратов воды хозяйственно-питьевого назначения [38, 39]. Сравнительная оценка результатов токсикологических исследований, предпринятых нами для установления степени токсичности веществ, образующихся при обработке ФОП окислителями в дозах, обеспечивающих глубокую деструкцию этих соединений (табл. 11), показала, что в ряду окислителей: хлор, озон, перманганат калия и пероксид водорода, максимальную гигиеническую надежность обеспечивает озон.

ТАБЛИЦА 11. Удельный расход окислителей, обеспечивающий полное обезвреживание фосфорорганических пестицидов

Пестицид	Доза окислителя, мг на 1 мг вещества			
	хлор	озон	перманганат калия	пероксид водорода с последующим УФ-облучением
Дихлорофос	Не обезвреживает	0,1	0,7	0,8
Карбофос	6,0	2,0	Не обезвреживает	Не обезвреживает
Метафос	13,5	2,5—3,0	То же	2,8
Фосфамид	Не обезвреживает	3,5—4,0	„	1,7
Хлорофос	То же	0,1, рН 9,0	„	Не обезвреживает

2.3. АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ

Процесс адсорбции на неполярных (активные угли) и полярных (гидроксиды алюминия и железа, глины и т. д.) сорбентах в ряде случаев нашел применение для очистки природных и сточных вод от пестицидов. Однако сведения о возможности применения этого метода для фосфорорганических соединений противоречивы. Хорошо растворимые фосфорорганические препараты с трудом удаляются из воды коагулянтами. В частности, паратион удаляется сульфатом алюминия лишь на 10–20 % [28].

Изучение поведения некоторых ФОП — фосфамида, карбофоса, ДДВФ, хлорофоса — в процессе коагуляции [40] показало, что содержание фосфамида практически не снижается и степень удаления его очень мало зависит от дозы коагулянта. В отличие от фосфамида, повышение дозы коагулянта хлорида железа(III) до 500 мг/дм³ обеспечивает удаление карбофоса из воды на 80 %. При обработке коагулянтном раствором хлорофоса в воде обнаруживается продукт его гидролиза — ДДВФ. Следовательно, уменьшение содержания ФОП в воде после обработки коагулянтном вызывается не только адсорбцией, но и гидролитическим разложением.

В основу очистки сточных вод производства фосфорорганических соединений — этафоса и гетерофоса положено осаждение их солями железа(III) при атомном соотношении Fe^{3+} и Р(общ.) от 0,35 до 0,7 и pH 2,5–3,0. Степень очистки при этом составляет 80,5 % (а. с. СССР 1214603). Однако в целом процесс коагуляции малоэффективен для очистки воды от пестицидов названного класса, особенно в отсутствие взвешенных веществ.

Более надежное удаление ФОП из воды достигается обработкой ее активным углем. Еще в 60-х годах на основании органолептических тестов отмечено, что применение угля в количестве до 20 мг на 1 дм³ обеспечивает снижение содержания в воде паратиона и малатиона более чем на 90 %. Принципиальная возможность адсорбции многих ФОП на активном угле рассмотрена в работе [41]. Работа выполнена с целью использования угля для концентрирования препаратов из воды и дальнейшего их аналитического определения. При этом установлено неполное извлечение пестицидов растворителями.

Из 10 изученных фосфорорганических соединений бидрин [О,О-диметил-S-(карбэтоксиметил)тиофосфат] извлекается на 65–78 %; азодрин [О,О-диметил-О-метил(2-метилкарбамоил)винилфосфат], паратион и другие соединения — на 34–57 %; байтекс и метафос — менее чем на 10 %. Карбофос, этион[бис(О,О-диэтилтиофосфорил)метан], тритион и метилтритион вообще не извлекаются. Полученные результаты авторы исследования объясняют возможностью химических превращений препаратов после их адсорбции на угле.

ТАБЛИЦА 12. Расход угля для снижения концентрации фосфорорганических соединений от 1 мг/дм³ до ПДК

Пестицид	ПДК мг/дм ³	Расход углей, г/дм ³		
		ОУ-А _{шлет}	АГН	АГ-5
ДДВФ	0,05	0,012	0,027	0,024
Карбофос	0,02	0,021	0,015	0,024
Фосфамид	0,03	0,014	0,039	0,020
Хлорофос	0,05	0,011	0,025	0,021

Адсорбция на активном угле пестицидов разных классов, в том числе фосфамида и карбофоса, детально рассмотрена в работе [29]. Адсорбция последних описывается уравнениями Фрейндлиха и Лэнгмюра. Максимальная адсорбционная емкость активного угля для фосфамида и карбофоса равняется примерно 0,773 ммоль/г.

Использование активных углей разных марок для адсорбции из водных растворов фосфамида, карбофоса, хлорофоса и ДДВФ описано в работе [40]. Показано, что при малых равновесных концентрациях значения удельной адсорбции оказались близкими. В табл. 12 приведены результаты исследования.

Многие пестицидные препараты могут быть эффективно удалены из воды с помощью природных сорбентов. Изучена [42] сорбция различных эфиров тиофосфорной кислоты в зависимости от замещения природного обменного комплекса монтмориллонита на другие катионы. В частности, показано, что адсорбция паратиона, метафоса, метилнитрофоса и их кислородных аналогов повышается при переходе от Na⁺- к Ca²⁺- и Fe³⁺-форме минерала.

Некоторые ФОП на поверхности слоистых силикатов подвергаются интенсивному гидролизу даже при обычной температуре. Так, паратион и его аналоги гидролизуются на поверхности каолинита, отмечен гидролиз трихлорметафоса на бентоните и других глинах [43, 44]. Продукты гидролиза обычно сорбируются на минерале, причем их количество возрастает при переходе от Na- к Ca- и Al-образцам. По мнению авторов работы [43], гидролиз пестицидов на поверхности таких сорбентов осуществляется за счет координационно-связанной воды. Каталитическая активность минералов может быть повышена путем введения в обменный комплекс ионов переходных металлов. Известно, что ионы Cu²⁺ катализируют процесс гидролиза многих ФОП, и поэтому их введение в обменный комплекс монтмориллонита существенно повышает каталитическое разложение эфиров тиофосфорной кислоты на поверхности минерала [24].

Механизм сорбционного взаимодействия паратиона в зависимости от рода обменных катионов монтмориллонита рассмотрен в работе [45].

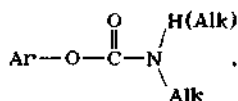
ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ

В практике использования ХСЗР значительное место занимают производные карбаминновых кислот (карбаматы), отличающиеся от пестицидов других классов умеренной устойчивостью в окружающей среде и высокой пестицидной активностью. По масштабам производства и применения в ряду пестицидов карбаматы занимают второе место, уступая только фосфорорганическим соединениям.

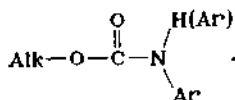
Однако, несмотря на ряд положительных свойств, карбаматы являются биологически активными веществами, отрицательно влияющими на здоровье человека. Некоторые эфиры арилалкилкарбаминновых кислот обладают выраженными эмбриотоксичными и мутагенными свойствами для теплокровных животных. Токсичные вещества обнаружены и среди метаболитов дитиокарбаматов. Присутствуя в водоемах, карбаматы ухудшают качество воды, в связи с чем содержание их санитарными нормами ограничивается до 0,1 мг/дм³.

Карбаматы можно рассматривать как производные карбаминновой кислоты (NH₂COOH) и ее тиоаналогов — тиолкарбаминновой (NH₂COSH) и дитиокарбаминновой (NH₂CSSH) кислот. В свободном виде карбаминновые кислоты неизвестны, они самопроизвольно разлагаются соответственно на CO₂ (COS, CS₂) и NH₃. В отличие от кислот, их эфиры и соли вполне устойчивы и находят применение в качестве ХСЗР, исходного сырья для получения пластических масс, в процессе вулканизации каучука и т. д. В соответствии с химическим строением карбаматов их разделяют на несколько групп [14]:

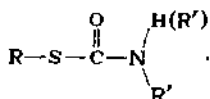
1. Ариловые эфиры N-алкилкарбаминновой кислоты



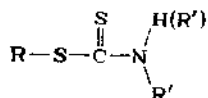
2. Алкиловые эфиры N-арилкарбаминновой кислоты



3. Эфиры тиолкарбаминновой кислоты



4. Эфиры дитиокарбаминовых кислот

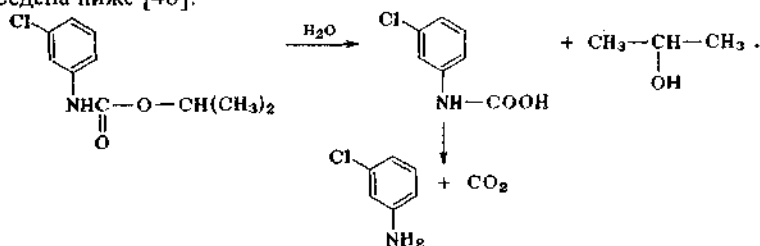


5. Соли замещенных дитиокарбаминовых кислот.

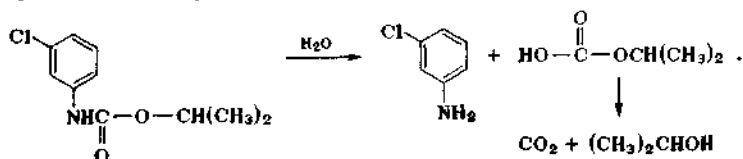
Несмотря на схожесть строения, отдельные группы карбаматов существенно различаются между собой как по химическим, так и по пестицидным свойствам.

3.1. ГИДРОЛИЗ ПЕСТИЦИДОВ – ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ

Из многочисленных соединений этого класса веществ наиболее широкое применение получили ариловые эфиры N-метилкарбаминовой кислоты – севин, байгон, дикрезил, букс и др., обладающие инсектицидными свойствами, и алкиловые эфиры N-арилкарбаминовых кислот – бетанал, карбин, ИФК, являющиеся активными гербицидами. Основными реакциями химических превращений эфиров карбаминовой кислоты являются гидролиз и окисление. Эти реакции протекают как в объектах окружающей среды (в атмосфере, воде и почве), так и в биологических системах. Наличие эфирной связи в молекуле этих соединений обуславливает их гидролиз, продуктами которого являются неустойчивая карбаминовая кислота и окиссоединение. Схема гидролиза фенолкарбаматов на примере хлорпроизводного изопропил-N-фенилкарбамата (ИФК) приведена ниже [46]:



Образующаяся при гидролизе неустойчивая 3-хлорфенилкарбаминовая кислота быстро разлагается на 3-хлоранилин и оксид углерода (IV). Катализируют реакцию эстеразы и растворимые в воде основания. Не исключен гидролиз хлор-ИФК и по амидной связи, с образованием неустойчивого угольного эфира, распадающегося на оксид углерода (IV) и изопропиловый спирт по уравнению:



В нейтральной и слабокислой средах эфиры карбаминовой кислоты относительно устойчивы. Скорость их гидролиза резко возрастает с увеличением концентрации гидроксид-ионов в растворе, и при значениях $pH > 11,9$ разложение этих соединений протекает настолько быстро, что процесс трудно измерить [47]. На скорость гидролиза арилалкилкарбаматов существенное влияние оказывает также и характер заместителя в ароматическом кольце. Например, гидролиз *n*-нитрофенил-*N*-метилкарбамата протекает примерно на два порядка быстрее, чем гидролиз 1-нафтил-*N*-метилкарбамата в тех же условиях ($K_{нафт}/K_{фен} = 1,27 \times 10^{-2}$). Большое влияние на ускорение процесса гидролиза оказывает наличие при азоте незамещенного иминного водорода, *N*-монозамещен-

ные карбаматы $—N \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{R} \end{smallmatrix}$, как правило, менее устойчивы, чем *N,N*-

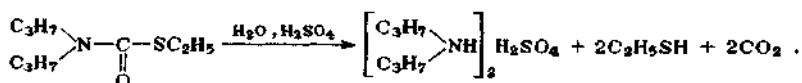
дизамещенные производные. Так, в работе [47] отмечается, что 1-нафтил-*N*-метилкарбамат гидролизует в 6 раз быстрее, чем соответствующий 1-нафтил-*N,N*-диметилкарбамат. При сравнении гидролитической устойчивости монометилкарбаматных (севин, байгон) и диметилкарбаматных (пиролан, диметилан) инсектицидов установлено [18], что пиролан и диметилан практически не гидролизуются в интервале pH 2–10, байгон устойчив в границах pH 3–7, однако начинает заметно разлагаться в более щелочных средах (pH 8,0); наименее устойчивым из четырех исследованных препаратов оказался севин — период его полуразложения в нейтральной среде составляет около 10 сут [18], при $pH > 12$ гидролиз севина протекает моментально.

В кислой среде арилалкилкарбаматы относительно устойчивы к гидролизу [47]. Быстрое их разложение наступает только в 50%-й серной кислоте. Скорость реакции в этом случае определяется нуклеофильной атакой молекулы воды на карбонильный атом углерода протонированной молекулы карбамата.

Эфиры *N*-алкил- и *N,N*-диалкилтиокарбаминовых кислот (тиолкарбаматы) с общей структурой $R—S—C(O)—N \begin{smallmatrix} R' \\ \diagup \\ H(R') \end{smallmatrix}$ являются актив-

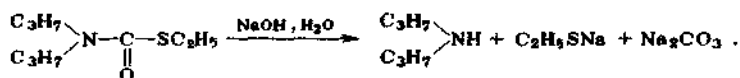
ными гербицидами. Эту группу соединений составляют такие препараты, как эптам, тиллам, диаллат, триаллат, вернам и др. По химическому строению они относятся главным образом к соединениям жирного ряда, содержащим при атоме азота один или два алифатических радикала. Тиолкарбаматы обладают сравнительно высокой устойчивостью в воде. В интервале pH 4–8 при 25 °C за 24 недели в воде разложилось лишь 10–15 % этих препаратов [48]. Весьма стабильны тиолкарбаматы в растворах кислот и щелочей. При хранении растворов эптама (100 мг/дм³) в течение 300 дней в 0,1 *n*. растворах минеральной кислоты или гидроксида натрия гидролиз его при 20 °C проходит менее чем на 5 %. Однако

при нагревании в среде 96%-й серной кислоты процесс заканчивается за 10 мин. Продуктами гидролиза эптама являются сульфат дипропил-амин и этилмеркаптан:



Эту реакцию используют для колориметрического определения эптама и тиллама.

При действии концентрированных растворов щелочей эптам гидролизует, выделяя меркапид и свободный амин [14]:

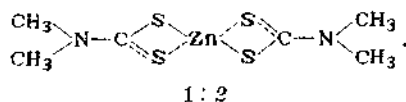
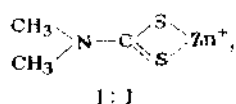


В литературе гидролиз тиолкарбаматов рассматривают главным образом в связи с метаболизмом ядохимикатов в почве, растениях и животных. Отмечается, что обладая сравнительно высокой устойчивостью к химическим превращениям, они легко подвергаются биологическому разложению, в основе которого лежат процессы гидролиза и окисления.

Среди производных дитиокарбаминовых кислот наибольшее применение в качестве химических средств защиты растений получили соли N-моно- и N,N-дизамещенных алкилдитиокарбаминовых (преимущественно метилпроизводные) кислот и соответствующие им дисульфиды, а также соли алкиленбисдитиокарбаминовых (обычно, этиленбис) кислот. К первым относят такие препараты, как карботион, цирам, фербам, ТМТД, ко вторым — набам, цинеб, манеб и др. Весьма распространены смесевые препараты на основе дитиокарбаминовых кислот — купрозан (смесь цинеба и хлорокиси меди), купроцин (смесь цинковой и медной солей этиленбисдитиокарбаминовой кислоты), фентиурам [смесь тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД), гексахлорана и трихлорфенолята меди] и др.

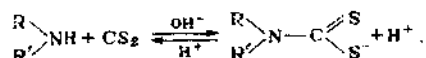
Широкому распространению этих препаратов в качестве протравителей семян и средств для борьбы с болезнями растений способствует их сравнительно невысокая токсичность, простота производства, доступность сырья. Впервые введенные в сельскохозяйственную практику в 30-е годы нашего столетия дитиокарбаматы не потеряли своего значения и по настоящее время. Широкое практическое применение в качестве фунгицидов этиленбисдитиокарбаматы получили после того, как в 1943 г. был запатентован метод их получения из этилендиамина и сероуглерода и рекомендован способ стабилизации этих препаратов путем перевода в соли тяжелых металлов [49].

Натриевые и аммонийные соли дитиокарбаминовых кислот — пабам, амобам и др. — хорошо растворимы в воде, однако растворы неустойчивы, что ограничивает их практическое применение. Названные препараты используют в основном в качестве полупродуктов для получения других производных дитиокарбаминовых кислот. Соли тяжелых металлов — меди, цинка, железа — достаточно стабильны при хранении, они плохо растворимы в воде, но хорошо растворяются в неполярных растворителях. Хелатная структура солей установлена при изучении спектров поглощения водных растворов в УФ-области. Металлы типа цинка и меди в разбавленных растворах образуют комплексы состава 1:1, в более концентрированных — 1:2:



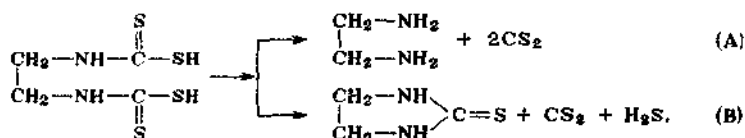
Константа нестойкости комплекса характеризуется значением порядка $n \cdot 10^{-4} \dots n \cdot 10^{-5}$.

Соли дитиокарбаминовых кислот умеренно устойчивы в нейтральных и щелочных растворах, но очень быстро разлагаются под действием кислот. При этом протекает обратная синтезу дитиокарбаматов реакция с образованием амина и сероуглерода:



Процесс носит характер подвижного диссоционного равновесия между кислотой и амином. При $\text{pH} \leq \text{pK}_a$ кислоты равновесие смещается в сторону разложения, при $\text{pH} \geq \text{pK}_b$ амина — в сторону синтеза дитиокарбаматов. Устойчивость последних к кислотному разложению зависит также от наличия атома водорода при азоте. Показано [50], что моноалкилдитиокарбаматы в кислой среде значительно стабильнее диалкилпроизводных. Их константа скорости разложения примерно на два порядка выше, чем соответствующих моноалкилкарбаматов. Поэтому кислотное разложение моноалкилкарбаматов удалось исследовать только при значениях $\text{pH} \leq 3$, так как в менее кислых растворах процесс протекал чрезвычайно медленно. В то же время диалкилдитиокарбаматы в этих условиях разлагаются моментально и существуют только при значениях $\text{pH} > 5$.

Кислотное разложение этиленбисдитиокарбамата усложняется наличием двух дитиокарбаматных групп. В отличие от соединений с одной дитиокарбаматной группой разложение этиленбисдитиокарбаматов может протекать по двум направлениям:



Разложение по типу (А) происходит при нагревании растворов до 100 °С в присутствии серной кислоты. При этом концентрация кислоты в пределах 0,5–0,8 моль/дм³ заметного влияния на скорость и полноту разложения не оказывает. Процесс протекает количественно, что используется для аналитического определения этиленбисдитиокарбаматов и их производных. В более мягких условиях – при комнатной температуре и умеренной кислотности (рН 3,8) – этиленбисдитиокарбаматы разлагаются по типу (В) с образованием этилентииомочевины, сероуглерода и сероводорода. В этих условиях наряду с этилентииомочевинной обнаруживается также и этилентииураммоносульфид.

В водных средах этиленбисдитиокарбаматы подвергаются гидролитическому разложению с образованием этилентииураммоносульфида, этиленмочевины и серы. Установлено [51], что процесс гидролиза цинеба описывается уравнением реакции первого порядка и зависит от рН среды. С увеличением рН скорость гидролиза уменьшается, что отчетливо видно из сопоставления соответствующих периодов полуразложения ($\tau/2$):

рН	3,8	5,7	7,0	8,0	11,2
$\tau/2$, ч	0,15	6,5	96,1	405,3	976

В сильноокислой среде (1 н. H₂SO₄) цинеб разлагается с выделением этилендиамина и сероуглерода. Наиболее устойчивы этиленбисдитиокарбаматы в сильно щелочной среде (рН ≥ 11).

Таким образом, приведенные данные показывают, что скорость гидролитического распада карбаматов и характер образующихся при этом продуктов определяются в основном химической природой вещества. При гидролизе метилкарбаматов, связанном с деструкцией молекулы, хотя и происходит уменьшение токсичности биологически активного исходного препарата, однако образующиеся продукты реакции – амины и фенолы – отрицательно влияют на качество воды, что требует дальнейшего обезвреживания.

Сложные превращения претерпевают в процессе гидролиза производные дитиокарбаминовой кислоты. Основными продуктами разложения являются соответствующие амины и сероуглерод, возможно выделение сероводорода и серы. Наряду с этими веществами в качестве промежуточных соединений образуются изоцианаты, моно- и дисульфиды, этилентииомочевина. Поэтому режим процесса очистки воды должен

обеспечивать более глубокую деструкцию не только исходных пестицидов, но и промежуточных продуктов реакции.

3.2. ДЕСТРУКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ—ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ

В литературе отмечено отрицательное действие карбаматов на процесс обеззараживания воды с помощью активного хлора. Соединения этого класса, вступая во взаимодействие с хлором, оказывают значительное влияние на хлоропоглощаемость воды, понижая концентрацию остаточного хлора. Наибольшей способностью связывать хлор обладают дитиокарбаматы — ТМТД, цирам, цинеб. При концентрации этих пестицидов в воде, равной 1 мг/дм^3 , хлоропоглощаемость возрастает в 1,35 раза, при 3 мг/дм^3 — в 4,26 раза [52]. Несколько менее реакционноспособными по отношению к хлору оказались эптам, тиллам и севин. Достоверное увеличение хлоропоглощаемости в присутствии севина (исходная концентрация $C_0 = 0,1 \text{ мг/дм}^3$) наблюдалось при дозах хлора более $1,5 \text{ мг/дм}^3$.

Приведенные данные свидетельствуют о возможном активном взаимодействии карбаматов с хлором в условиях водоподготовки, даже при небольшом избытке реагента, что может быть использовано в качестве основы метода очистки загрязненной ими воды.

При введении избыточных количеств активного хлора в раствор севина отмечено появление специфического лекарственного запаха. На рис. 7 показано влияние дозы введенного окислителя на изменение концентраций севина и хлора в слабокислой среде, при времени контакта 90 мин, температуре 19°C . Из представленных данных следует, что при молярном отношении 1 : 1 реакция между севинном и хлором практически не происходит. С увеличением дозы хлора концентрация севина уменьшается, и полное его исчезновение наблюдается после обработки раствора дозами хлора от 106,5 до $14,2 \text{ мг/дм}^3$. При этом количество окислителя, вступившего в реакцию, соответствует расходу хлора до 2 моль на моль севина.

Исследования методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) растворов севина после хлорирования показали наличие веществ, проявляющихся нитратом серебра и имеющих R_f , резко отличающееся от R_f исходного препарата (0,9 и 0,5 соответственно). Судя по расходу хлора, данным хроматографического анализа и появлению в воде характерного запаха, можно предположить, что при хлорировании раствора севина образуются его хлорпроизводные.

В отличие от севина, его метаболит — α -нафтол весьма интенсивно взаимодействует с хлором. В этом случае окислитель расходуется и после исчезновения α -нафтола в растворе, что свидетельствует о дальнейших превращениях первичных продуктов реакции. Методом ТСХ в качестве

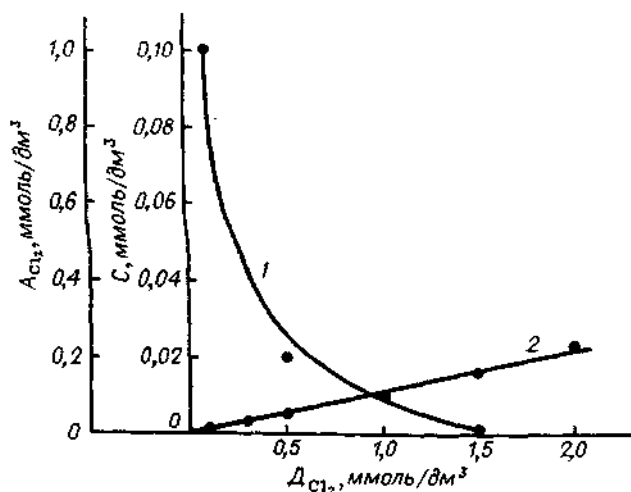


Рис. 7. Зависимость содержания прореагировавшего хлора и концентрации севина от дозы введенного хлора:
1 – севин; 2 – хлор

основного продукта реакции идентифицирован 2,2,3,4,4-пентахлортетралон-1.

Итак, проведенные исследования показали, что при действии хлора на водные растворы севина и α -нафтола не происходит глубокой деструкции вещества. Реакция сводится главным образом к образованию хлорпроизводных этих соединений, обладающих достаточно резким, неприятным запахом.

Действие активного хлора на тиолкарбаматы изучено на примере эптама (S-этил-N,N-дипропилкарбамат) [53]. Являясь эфиром тиокарба-

миновой кислоты $\begin{matrix} R' \\ R \end{matrix} > N - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - SH$ эптам, как отмечено ранее, в водных

растворах значительно более устойчив к гидролизу, чем соответствующие кислородные аналоги. Такие свойства тиосоединений обусловлены меньшей электроотрицательностью серы и связанным с этим более слабым индукционным эффектом меркапто-группы по сравнению с аналогичной кислородсодержащей группой. Можно было ожидать, что в присутствии окислителей, в частности хлора, устойчивость эптама уменьшится не только за счет окислительных превращений, но и вследствие воздействия воды на окисленную молекулу. Установлено, что продуктами разложения эптама при действии активного хлора являются дипропиламин и серусодержащие соединения кислотного характера, что

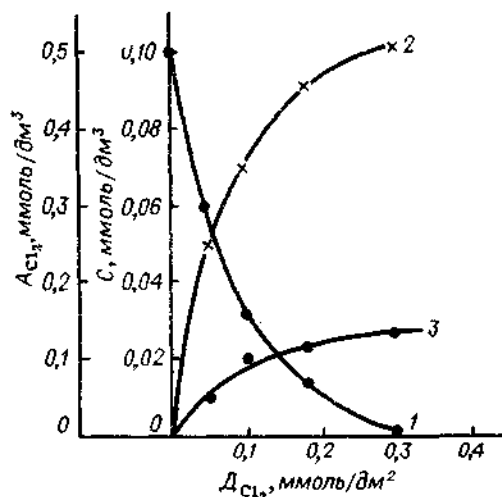
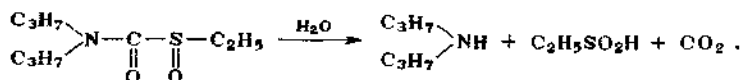


Рис. 8. Зависимость содержания прореагировавшего хлора и концентрации эпата и дипропиламина от дозы введенного хлора: 1 — эпат; 2 — дипропиламин; 3 — хлор

подтверждает окислительно-гидролитический характер процесса. Результаты исследований представлены на рис. 8. Полученные данные о расходе хлора в реакции (свыше 1 моль хлора на 1 моль эпата), а также легкость окисления тиольной серы позволили предположить, что взаимодействие с хлором начинается с пре-

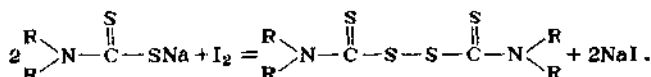
вращения эпата в сульфоксид, который чрезвычайно быстро подвергается гидролизу с образованием дипропиламина, оксида углерода (IV) и этансульфиновой кислоты по уравнению:



Расходование окислителя и после исчезновения эпата свидетельствует о дальнейшем окислении хлором образовавшихся продуктов реакции. Поскольку процесс образования амина протекает консекутивно, накопление последнего в растворе будет определяться скоростью его разложения. Для точек, соответствующих 100%-му разложению эпата и дипропиламина (рис. 8 и 9) в обработанной воде, удельный расход прореагировавшего окислителя составляет соответственно 0,49 и 1,96 мг/мг. Максимальное количество хлора, вступившего в реакцию с эпатом, равняется ~8 моль на 1 моль, т. е. значительно ниже рассчитанного количества, требующегося для полной минерализации эпата. Поэтому вопрос об использовании хлора для обезвреживания тиолкарбаматов мог быть окончательно решен только после специальных токсикологических исследований обработанной воды. Полученные нами данные свидетельствуют о сохранении токсичных свойств этих растворов после их обработки хлорной водой.

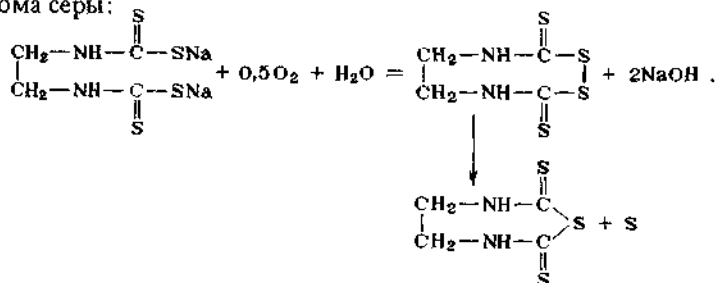
При окислении солей диметилдитиокарбаминовых кислот образуется тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД). Окисление водорастворимых солей происходит очень легко, в мягких условиях, под действием таких

реагентов, как соли железа(III), иода, брома, пероксида водорода, нитрата натрия, кислорода воздуха и др.:



Соли тяжелых металлов более стабильны и образуют дисульфиды только при взаимодействии с сильными окислителями (например, с хлором) [54]. Окисление солей дитиокарбаматов обратимо. Так, ТМТД можно снова восстановить до цирама, нагревая его в присутствии цинковой пыли до 180–190 °С. Эту реакцию используют для количественного определения ТМТД. Восстановление дисульфидов происходит и в объектах окружающей среды [55].

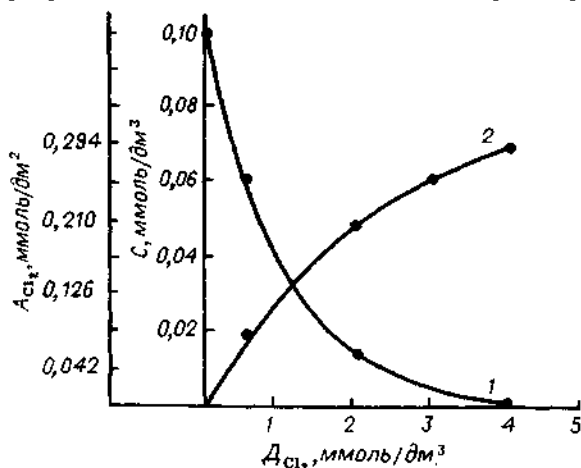
При окислении кислородом воздуха натриевой соли этиленбисдитиокарбаминовой кислоты образуется этилентиурамдисульфид (ЭТДС), который сразу же разлагается на этилентиураммоносульфид с отщеплением атома серы:



Вследствие таких превращений разбавленный нейтральный раствор набама при стоянии на воздухе или аэрации очень быстро приобретает щелочную реакцию. В концентрирован-

Рис. 9. Зависимость содержания прореагировавшего хлора и концентрации дипропиламина от дозы введенного хлора:

1 — дипропиламин;
2 — хлор

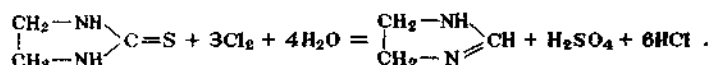


ных растворах происходит полимеризация ЭТДС. Это свойство ЭТДС используют для получения поликарбамина, представляющего собой смесь цинбеа с полиэтилентиурамдисульфидом.

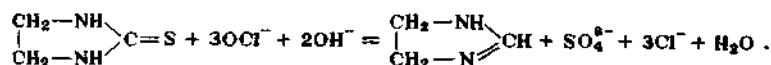
Исследование окислительного разложения манеба в почвах при азрации [56] показало, что в кислой среде процесс ускоряется. Наряду с моно- и диалкилсульфидами в продуктах разложения обнаруживалась этилтиомочевина (ЭТМ). ЭТМ относится к наиболее устойчивым продуктам разложения этиленбисдитиокарбаматов. Она хорошо растворяется в воде и устойчива в водных растворах. Под действием света ЭТМ подвергается фотолизу с образованием имидозолидона-2 и имидозолина-2. Такие превращения происходят в растворах и под действием окислителей [57].

Исследование действия хлора на ЭТМ в количестве, соответствующем полной хлоропоглощаемости, показало, что в первую очередь происходит окисление связи >C=S с образованием сульфата. Вторым продуктом реакции является имидозолин, который избытком хлора окисляется до мочевины. Процесс протекает как в кислой, так и в щелочной средах [57].

В кислой среде:

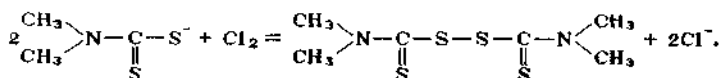


В щелочной среде:



На примере N,N-диметилдитиокарбамата цинка (цирама) и продукта его окисления — тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) нами изучено взаимодействие активного хлора с производными дитиокарбаминевой кислоты. Как и следовало ожидать, цирам достаточно легко окисляется хлором. При этом поглощение хлора происходит и в том случае, когда цирам в растворе не обнаруживается. По-видимому, продукты реакции также реагируют с хлором.

В реакционной смеси после хлорирования цирама методом ТСХ обнаружен его дисульфид — ТМТД, образующийся по реакции:



Полное разрушение цирама и его дисульфида достигается при расходе хлора 2,5–3,0 мг/мг цирама (рис. 10). При изучении действия активного хлора на ТМТД контролировалось также образование биологически активных метаболитов ТМТД, в частности тетраметилтиомочевины и

Рис. 10. Зависимость концентрации цирама и ТМТД от дозы введенного хлора:

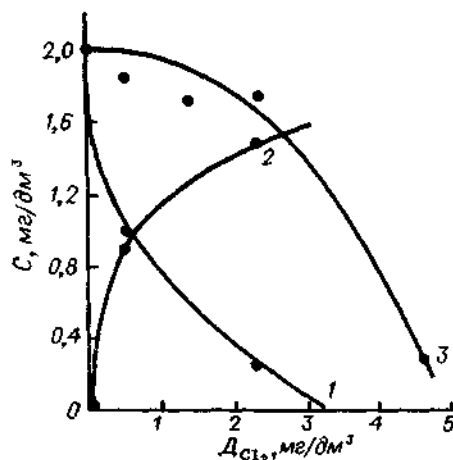
1 — цирам; 2 — ТМТД; 3 — цирам и ТМТД

диметиламинной соли диметилдитиокарбаминовой кислоты. Взаимодействие ТМТД с хлором протекает достаточно энергично, максимальное количество поглощенного хлора составляет 30 моль на 1 моль ТМТД. Содержание сульфатов в растворе после хлорирования отвечает их теоретическому значению. Расход хлора, обеспечивающий разложение ТМТД, составляет

22 моль на 1 моль препарата, что соответствует удельной дозе окислителя 6,5 мг/мг. При этом в продуктах реакции, помимо сульфатов (68 %), обнаружены серосодержащие органические вещества кислого характера. Токсикологические испытания показали высокую гигиеническую надежность метода хлорирования для обезвреживания этой группы веществ [58].

Детально изучено нами действие активного хлора на производные этиленбисдитиокарбаминовой кислоты с целью их обезвреживания в воде. Исследования проводили на цинебе (N,N -этиленбисдитиокарбамат цинка) — препарате, широко применяющемся в сельскохозяйственной практике. Зависимость концентраций окисленного цинеба и прореагировавшего хлора от дозы последнего при времени контакта 90 мин, температуре 19°C , в интервале pH 10–11 показана на рис. 11. На начальных стадиях окисления (молярное отношение реагентов 1:1 — 1:3) в реакционной смеси обнаруживается этилентiomочевина, концентрация которой заметно снижается с увеличением дозы введенного хлора. Количество хлора, обеспечивающее полное разложение этилентiomочевины и цинеба, составляет 10 и 13 моль на 1 моль препарата, что соответствует удельному расходу окислителя 3,3 мг на 1 мг цинеба. Высокий стехиометрический коэффициент реакции свидетельствует о глубоком окислении цинеба хлором. Степень очистки по ХПК составляет 80 %. Конечными продуктами реакции являются сульфаты, сера, вещество с альдегидной функцией.

Под действием активного хлора, как показано нами, разлагаются также и комплексные препараты, содержащие цинеб и соответствующие дисульфиды. Представителем этого ряда веществ является поликарбадин — полимерное соединение аналогов полиэтиленгурамдисульфида



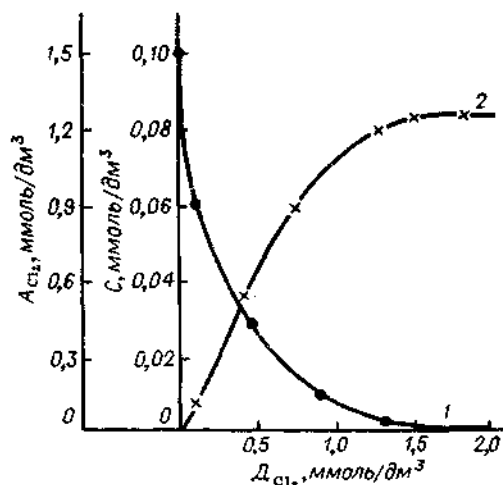


Рис. 11. Зависимость содержания прореагировавшего хлора и концентрации цинеба от дозы введенного хлора:

1 — цинеб; 2 — хлор

и цинеба в соотношении 1 : 3. Взаимодействие (время контакта 30 мин) поликарбацина с хлором (рис. 12) протекает с чрезвычайно высокой скоростью — реакция заканчивается в момент смешения компонентов. Количество хлора, обеспечивающее полное разложение препарата, составляет примерно 4,4 на единицу массы органического вещества. Конечные про-

дукты окисления поликарбацина представлены сульфатами. Экспериментально найденное содержание их в растворе после хлорирования составляет около 92 % от расчетного значения.

Исследования действия активного хлора на пестициды — производные карбаминных кислот показали, что эффективность действия хлора на карбаматы с целью их обезвреживания в воде определяется в основном строением этих соединений. Производные дитиокарбаминной и этиленбисдитиокарбаминной кислот весьма активно взаимодействуют с хлором. Реакции протекают легко, при любом соотношении реагирующих веществ. В присутствии 10–20-кратного избытка хлора происходит практически полная деструкция молекулы пестицида. Конечными продуктами окисления являются сульфаты и сера. Глубокая минерализация этих веществ при действии на них активного хлора подтверждается высокой степенью очистки по ХПК, превышающей 80 %.

Основной реакцией разложения тиолкарбаматов под действием активного хлора является окислительный гидролиз. Такому течению процесса способствует образование в качестве промежуточных продуктов реакции сульфоксидов. Эффективность очистки воды от тиолкарбаматов методом хлорирования определяется характером продуктов гидролиза и их способностью к дальнейшему разложению хлором.

Взаимодействие активного хлора с арилалкилкарбаматами протекает без изменения основной структуры вещества. В присутствии избыточных количеств реагента (10 моль и выше) возможно хлорирование ароматического кольца с образованием соответствующих хлорпроизводных, обладающих резким неприятным запахом. Таким образом, применение хлора целесообразно, по-видимому, лишь для удаления

производных дитио- и этиленбисдитиокарбаминовой кислот. Другие представители этого класса пестицидов при хлорировании их водных растворов могут превращаться в органолептически активные и токсичные соединения. В этих случаях для их обезвреживания необходимо применять другие окислители.

Наличие в молекуле карбаматов ароматического ядра, атомов серы и азота, несущих легко доступные электронные пары, позволяет ожидать глубокой деструкции этих соединений под действием озона.

Реакции озона с веществами, содержащими тионную $>C=S$ и тиольную

$-S-SH$ группы, протекают весьма быстро, при этом скорость их соиз-

мерима или больше скорости реакции с непредельными соединениями. Наличие электроотрицательных заместителей в ароматическом ядре замедляет реакцию, однако, и в этом случае деструкция молекул под действием озона протекает достаточно глубоко.

Действие озона на арилалкилкарбаматы изучено нами на примере севина и продукта его гидролиза — α -нафтола. Разложение этих соединений в процессе озонирования достигается при затрате 1–2 моль окислителя на 1 моль вещества. Удельный расход озона соответствует 0,40 и 0,33 мг/мг. Следует отметить, что и после исчезновения севина в растворе отмечается поглощение озона, достигающее 5 моль на 1 моль исходного вещества. В реакционной смеси после озонирования севина при расходе окислителя более 2 моль на 1 моль препарата методом ТСХ качественно обнаружены фталевая и щавелевая кислоты, что свидетельствует о деструкции севина с частичным разрывом нафталинового кольца. Токсикологические опыты, проведенные нами совместно с Киевским медицинским институтом им. А. А. Богомольца, показали, что продукты озонирования севина и α -нафтола представляют собой нетоксичные соединения. В работе [53] изучены условия разрушения тиолкарбаматов озоном на примере водных растворов эпама. Как показали опыты (табл. 13), окис-

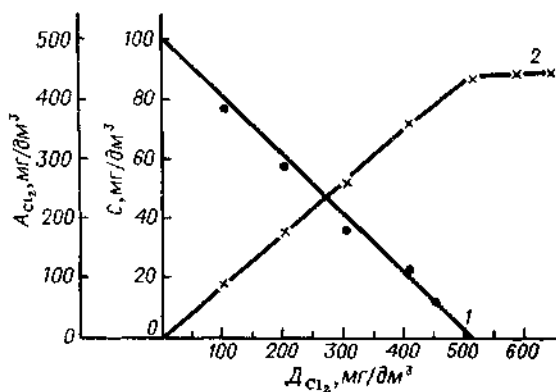


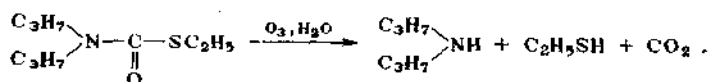
Рис. 12. Зависимость концентрации поликарбацина и содержания прореагировавшего хлора от дозы введенного хлора:

1 — поликарбацин; 2 — хлор

ТАБЛИЦА 13. Действие озона на водные растворы эптама
Исходная концентрация эптама 0,1 ммоль/дм³.

Доза введенного озона, мг/дм ³	Содержание прореагировавшего озона, мг/дм ³	Остаточная концентрация эптама, мг/дм ³	Концентрация амина в растворе, мг/дм ³	pH
4,8	3,6	11,8	3,6	7,2
9,6	8,2	8,5	5,5	
15,4	13,0	6,1	6,8	
24,0	22,6	4,4	7,6	
48,0	44,4	3,0	8,0	5,1
200,0	63,2	0	0	

ление озонем водных растворов эптама протекает в несколько стадий. При действии небольших доз озона (3-кратный молярный избыток) концентрация эптама снижается более чем на 65 %. В результате реакции в растворе появляется дипропиламин, в количестве эквивалентном количеству разложившегося эптама. По-видимому, как и при взаимодействии с хлором, первая стадия реакции озонирования эптама сводится к окислительному гидролизу по схеме:



Второй стадией реакции озонирования эптама является окисление этилмеркаптана, сопровождающееся образованием сульфокислот и понижением pH раствора. На третьей стадии окисляется дипропиламин и остаточные количества эптама. Отмечено, что одним из основных факторов, влияющих на процесс озонирования амина, является значение pH среды. В специальной серии опытов установлено, что для глубокого окисления дипропиламина озонем необходимо, чтобы в растворе после его разложения содержалось не менее 10^{-6} моль OH^- в 1 дм³ (pH 8,0). Расход озона, обеспечивающий 100%-е разложение дипропиламина в обрабатываемой воде при pH 8,5, составляет 8 моль на 1 моль или 3,8 мг на 1 мг вещества. На рис. 13 приведены данные, характеризующие окисление дипропиламина озонем и поглощение озона в этой реакции. Время разложения амина определяется скоростью поступления озона в реактор. В продуктах реакции идентифицированы карбоновые кислоты и натрат-ионы. Результаты озонирования растворов эптама, приготовленных на воде р. Днепр, приведены в табл. 14.

Наличие в природной воде угольной кислоты и гидрокарбонатов создающих устойчивую буферную систему с pH близким к нейтральной среде, обеспечило благоприятные условия для нормального протекания реакции окисления. Полное разложение эптама и дипропиламина в эти

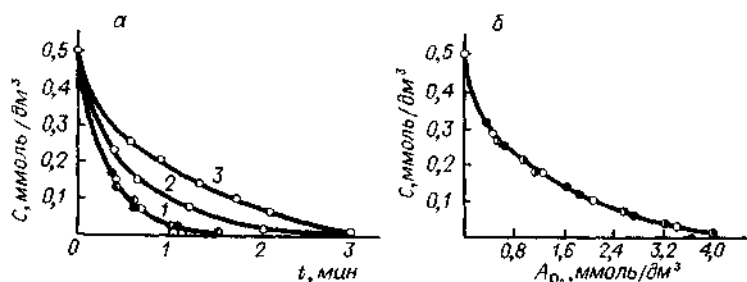


Рис. 13. Зависимость концентрации дипропиламина от времени (*t*) обработки (*a*) и содержания A_{O_3} прореагировавшего озона (*b*)

Скорость подачи озono-воздушной смеси, $\text{дм}^3/\text{мин}$:

1 — 23,4 (○), 17,6 (●), 15,0 (△); 2 — 11,3; 3 — 6,1

условиях достигается при использовании 12-кратного молярного избытка озона. Учитывая высокую скорость реакции и незначительную концентрацию эптана в природных водах (до 2 мг/дм^3), можно считать окисление озонem весьма перспективным методом очистки воды от этого пестицида. Гигиеническая надежность метода озонирования подтверждена токсикологическими опытами [59].

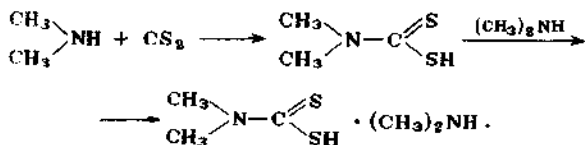
Нами рассмотрена возможность использования озона для обезвреживания цирама и ТМТД. Установлено, что промежуточным продуктом окисления цирама озонem в водном растворе является ТМТД. Таким образом, детальное исследование процесса окисления последнего позволило выяснить общие условия деструктивного разложения диалкилдитиокарбаматов при озонировании.

Изменение концентрации ТМТД и количества поглощенного озона в зависимости от дозы введенного представлено на рис. 14. Как видно из этих данных, поглощение озона высокое и приводит к полному разложению исходного вещества. В промежуточных продуктах окисления ТМТД идентифицирована диметиламинная соль диметилдитиокарба-

ТАБЛИЦА 14. Озонирование растворов эптана

Содержание поглощенного озона, мг/дм^3	Остаточная концентрация эптана, мг/дм^3	Концентрация дипропиламина, мг/дм^3	pH
3,4	10,0	0,7	8,5
10,1	4,4	2,2	8,5
16,5	2,4	2,4	8,5
17,3	1,0	2,0	8,5
33,0	0,15	1,5	8,4
61,0	0	0	8,2

миновой кислоты, образование которой можно представить следующей схемой:



Разрушение ТМТД озонном протекает, по-видимому, с разрывом связи $-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{N}<$ и образованием диметиламина и сероуглерода. При

введении в реакционную смесь значительных избытков озона (до 20 моль на 1 моль исходного препарата) эти продукты не обнаруживаются в растворе. Удельный расход озона, обеспечивающий полное разложение ТМТД, составляет 3,3 мг/мг.

Достаточно интенсивно окисляется озон и этилен-1,2-бис-дитиокарбамат цинка (цинб). На рис. 15 приведена зависимость концентрации прореагировавшего озона и цинба от дозы введенного озона при времени контакта 90 мин. Удельная доза окислителя, обеспечивающая отсутствие цинба в обрабатываемой воде, составляет 1,22 мг/мг. На начальных стадиях озонирования при молярном соотношении реагентов 1:1 обнаружена этилентиомочевина, разлагающаяся при 5-кратном молярном избытке озона (0,9 мг/мг). В условиях максимального поглощения озона процесс протекает с минерализацией исходного вещества. Эффект очистки по ХПК достигает 98 %. Расход озона при этом 4 мг/мг.

Таким образом, исследования показали, что озон является окислителем, пригодным для обезвреживания всех групп карбаматных пестицидов. В большинстве случаев окисление протекает с высокой скоростью, с полной или частичной минерализацией исходных веществ, без образования токсикологически опасных продуктов деструкции.

Для обезвреживания тары, применяемой для хранения некоторых карбаматных пестицидов, рекомендованы

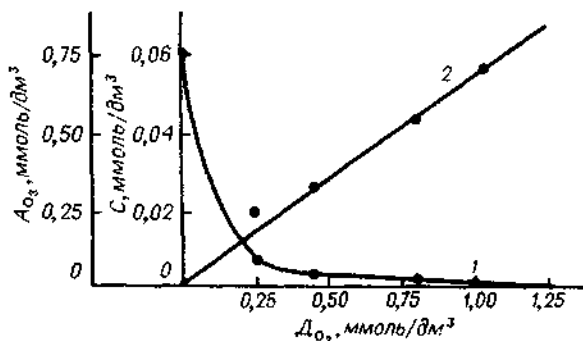


Рис. 14. Зависимость содержания прореагировавшего озона и концентрации ТМТД от дозы введенного озона:

1 — ТМТД; 2 — озон

Рис. 15. Зависимость содержания прореагировавшего озона и концентрации цинеба от дозы введенного озона:

1 — цинеб; 2 — озон

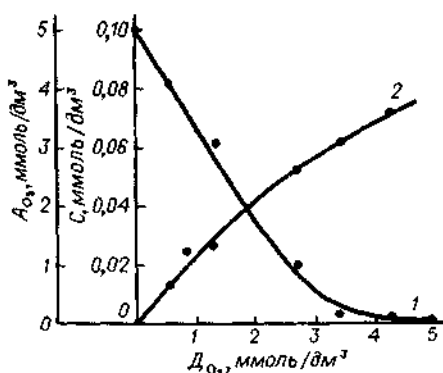
слабокислые растворы перманганата калия [60].

Согласно нашим исследованиям, перманганатом калия сравнительно легко окисляется только цирам. Для удаления этого препарата оказываются достаточными дозы, обеспечивающие молярное соотношение реагентов в растворе 1 : 1. После обработки перманганатом калия в растворе цирама обнаруживается ТМТД, разложение которого требует более высоких доз окислителя. Небольшие дозы перманганата калия (молярное соотношение 1 : 1) оказались малоэффективными также и в отношении севина и эптама. Концентрация последнего снизилась не более чем на 20 %, содержание севина практически не изменилось. Необходимый уровень очистки воды от карбаматов не достигается и при дозах перманганата калия, превышающих 20 мг/дм³. Но даже при положительном эффекте обезвреживания такие дозы неприемлемы из-за необходимости последующего деманганирования воды.

Использование перманганата калия для обезвреживания севина может оказаться достаточно эффективным при сочетании обработки окислителем с предварительным гидролизом карбамата. Известно, что севин в слабощелочной среде (рН ~ 8) достаточно быстро гидролизуетсся с образованием α -нафтола, который, в свою очередь, легко разрушается доступными дозами перманганата калия.

Однако в целом перманганат калия обладает ограниченным действием по отношению к карбаматным пестицидам. Он может быть использован для дезодорации воды, но при этом не обеспечивает, за исключением севина и его метаболита — α -нафтола, глубокого окисления препаратов данного класса.

В целях обезвреживания карбаматов в воде нами исследована возможность применения пероксида водорода, фотохимического разложения пестицидов под действием ультрафиолетовых лучей и комбинации этих методов. Объектами изучения явились севин, эптам и ТМТД. Полученные результаты показали, что пероксид водорода — мало эффективный реагент для обезвреживания карбаматов в водной среде. Под действием УФ-облучения полное разложение достигается только в случае ТМТД при исходной концентрации последнего 15 мг/дм³ и времени экспозиции 1 ч. Сочетание указанных методов обработки обеспечивает



разложение севина. Безвредность образующихся при этом продуктов реакции подтверждена токсикологическими исследованиями, проведенными в Киевском медицинском институте им. А. А. Богомольца.

Возможность очистки воды от карбаматов с помощью процесса коагуляции в литературе освещена очень мало. В этом плане имеются только единичные работы, в которых качественно проверяется действие коагулянтов на отдельные соединения этого класса. Ввиду малой растворимости карбаматов, можно ожидать высокого эффекта очистки методом коагуляции. Однако на примере ТМТД (5 мг/дм^3) и севина (1 мг/дм^3) [61] показано, что сульфат алюминия в дозах от 10 до 50 мг/л снижает концентрацию пестицидов незначительно (менее чем на 20 %). Применение повышенных доз коагулянта (до 150 мг/дм^3) позволяет удалять взвеси карбаматов (купрозана, цинеба) на 60–80 %.

ГЛАВА 4

НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛА

Впервые нитрофенолы предложены для борьбы с вредными насекомыми еще в прошлом столетии, но своего значения в качестве химических средств защиты растений не утратили и до настоящего времени. Диапазон их применения значительно расширился. Пестициды этого класса используют в качестве селективных контактных гербицидов, инсектицидов, фунгицидов и акарицидов [14]. В сельскохозяйственной практике широко применяют 2,4-динитрофенол (ДНФ), 2-метил-4,6-динитрофенол (ДНОК), 2,4-динитро-6-втор-бутилфенол (диносеб) и другие препараты. Используют также и эфиры динитрофенолов: акрекс [о-изопропил-о-(2,4-динитро-6-изобутилфенол) карбонат], каратан (2,4-динитро-6-втор-октилфенилкротонат), нитрофен (2,4-дихлор-4-нитродифениловый эфир), аретит (6-втор-бутил-2,4-динитрофенола ацетат) и др. Ежегодный выпуск и потребление пестицидов этого класса составляет в США до 4 тыс. т [62].

Большинство производных нитрофенолов токсичны для гидробионтов, теплокровных животных и человека. Характеризуются они политропным воздействием, вызывая изменения центральной нервной системы, печени и почек, являются также аллергентами. Динитрофенолы нарушают обмен веществ в клетке, в частности разбирают процессы окислительного фосфорилирования с потерей богатых энергией соединений — АТФ (аденозинтрифосфат) и др. Эфиры нитрофенолов значительно менее токсичны, нежели соответствующие свободные нитрофенолы. Так, LD_{50} для диносеба и акрекса соответственно равны 25–50 и 119–142 мг/кг.

Во внешней среде производные нитрофенола под влиянием различных ферментативных систем быстро превращаются в разнообразные метаболиты, токсичность которых во много раз ниже токсичности

исходных препаратов. Основными превращениями в организме теплокровных являются: восстановление нитрогруппы до аминной и ее ацетилирование, частичное окисление алкильных заместителей с образованием эфирных и кислотных групп без разрушения основной структуры соединения, образование глюкуронатов, а в случае сложных эфиров динитрофенолов также гидролиз [63].

В почве под влиянием микроорганизмов обнаружено образование нитратов, что указывает на возможность отщепления нитрогруппы и последующую деструкцию молекулы.

Процесс разрушения производных нитрофенолов ускоряется при повышении температуры и действия УФ-лучей, при этом эфиры превращаются в исходные нитрофенолы. По данным [64] время полураспада для акрекса и каратана в этих условиях составляет 40 и 29 мин соответственно.

Производные динитрофенола представляют собой сравнительно мало летучие кристаллические вещества или высококипящие жидкости. Незамещенные нитрофенолы обладают кислотными свойствами, которые проявляются в значительно большей степени, нежели у соответствующих фенолов. Это отчетливо видно из сопоставления констант диссоциации фенола ($K_a = 1 \cdot 10^{-10}$) и пикриновой кислоты — 2,4,6-тринитрофенола ($K_a = 1,6 \cdot 10^{-1}$).

Динитрофенолы занимают промежуточное положение между этими двумя соединениями, значения pK_a для 2,6-, 2,5- и 2,4-динитрофенола составляют соответственно 3,7; 5,62 и 4,11. Являясь кислотами, динитрофенолы образуют с едкими щелочами, аммиаком и органическими аминами хорошо растворимые в воде и легко взрывающиеся в сухом виде соли. Поэтому пестицидные препараты на основе таких солей выпускают в виде водных растворов, паст или в смеси с наполнителями.

Попадая в природные водоемы или грунтовые воды, нитрофенолы придают воде стабильный запах, привкус и окраску. Даже в небольших концентрациях они оказывают неблагоприятное влияние на процесс самоочищения водоемов, задерживая нитрификацию и угнетая разложение присутствующих в воде органических веществ. Нормируются нитропроизводные фенолов в водоемах хозяйственно-бытового назначения по санитарно-токсикологическому признаку вредности. Значения их ПДК составляют от 0,03 до 0,2 мг/дм³.

4.1. ГИДРОЛИЗ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ДИНИТРОФЕНОЛА

В основе процессов метаболизма сложных эфиров динитрофенола в объектах окружающей среды и в организме животных лежит реакция гидролиза. Эти пестицидные препараты устойчивы по отношению к кислотам, под действием же щелочей они разлагаются с образованием токсичных алкилдинитрофенолов. Кинетика гидролиза наиболее часто используемых пестицидов этого класса — акрекса и каратана изучена

ТАБЛИЦА 15. Константы скорости гидролиза и периоды полураспада акрекса и каратана при 22 °С

Препарат	K (в мин ⁻¹) при pH			τ/2 (в ч) при pH		
	2	7	11	2	7	11
Акрекс	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	354,3	417,0	4,0
Каратан	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	220,0	315,0	17,8

в работе [65]. Эти соединения в водоемах нормируются по санитарно-токсикологическому признаку, их предельно допустимая концентрация составляет 0,5–0,2 мг/дм³. Исследования проводили при 22 °С в интервале pH 2–11. При постоянном значении pH гидролиз акрекса и каратана описывается уравнением скорости реакции первого порядка. Соответствующие константы гидролиза и периоды полураспада представлены в табл. 15.

В кислой и нейтральной средах гидролиз этих пестицидов протекает медленно (τ/2 составляет от 9 до 17 сут). В щелочной среде (pH 11,0) скорость реакции возрастает для каратана на один, а для акрекса — на два порядка. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что за время пребывания воды, загрязненной эфирами динитрофенолов, на очистных сооружениях водопроводов видимых изменений в составе воды не происходит. Накопление токсичных нитрофенолов в поверхностных водоемах можно ожидать лишь на 13–17 сут от момента попадания акрекса и каратана в воду. Поскольку гидролиз сложных эфиров алкилдинитрофенолов в щелочной среде протекает с заметной скоростью, то он может применяться в качестве метода, сокращающего время и дозы реагентов на следующих этапах очистки воды.

4.2. ДЕСТРУКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ – ПРОИЗВОДНЫХ НИТРОФЕНОЛА

Нитропроизводные фенолов относят к биологически жестким соединениям. Так, в работе [66] указано, что присутствие в очищенной воде 2,4-динитрофенола в концентрации 5 мг/дм³ вызывает потерю активности ила на биологических очистных сооружениях уже через 2,5 ч. Увеличение числа нитрогрупп в молекуле органического вещества сопровождается обычно возрастанием его устойчивости по отношению к активному илу.

Обогащение активного ила и биопленки биофильтров культурами микробов — деструкторов органических соединений, позволяет осуществить разложение моонитрофенола, динитрокрезола и других соединений при относительно высоком их содержании в сточной воде (~100 мг/дм³) [67]. Чрезвычайная устойчивость к биологическому окислению динитрофенолов, в случае очистки сточных вод, требует сочетания методов химической и биологической деструкции, например восстановления полинитрофенолов до аминов с последующим биораз-

ложением. Высокая эффективность удаления 2,4-динитрофенола достигалась при сочетании озонирования с биологической очисткой [68].

Исследований, связанных с разработкой методов очистки воды от нитрофенолов с помощью сильных окислителей, известно немного. Предложен способ обработки сточных вод, содержащих оксароматические соединения, в том числе и диносеб, хлорированием в щелочной среде. В очищаемую сточную воду вносили карбонаты или гидроксиды щелочных металлов в количестве 5—60 моль на моль ароматических соединений, и пропускали хлор из расчета 0,5 моль Cl_2 на моль щелочи. В результате такой обработки концентрация диносеба снижалась от 20,0 до 0,050 г/дм³ (пат. США 3617584). Известно, что при действии активного хлора или препаратов, содержащих активный хлор, на пикриновую кислоту или ее соли образуется хлорпикрин (CCl_3NO_2) [69]. В определенных условиях (слабощелочная среда, 2—5 °C) эта реакция протекает количественно и используется для промышленного получения хлорпикрина. Хлорпикрин образуется в результате окислительного хлорирования и других нитрофенолов. Так, при действии гипохлорита на 2,4-динитрофенол образуется хлорпикрин, но выход его уменьшается до 50 % от теоретического. При этом накапливаются моонитрофенолы — *орто*- и *пара*-изомеры в количестве 10 и 33 % соответственно. Хлорпикрин, как известно, является токсичным соединением, обладающим острым запахом, раздражающим слизистые оболочки животных и человека. В качестве пестицидного препарата его используют как инсектицид и фумиганд.

Возможность применения активного хлора для деструкции нитрофенолов различной степени замещения детально изучена в работе [70]. В сообщении рассмотрены пути химических превращений нитрофенолов при их взаимодействии с активным хлором, позволяющие оценить его перспективность в качестве реагента при очистке воды от этого класса веществ. Объектами изучения служили 4-нитрофенол, 2,4- и 2,5-динитрофенолы, 2,4,6-тринитрофенол, 2-метил-4, 6-динитрофенол (ДНОК). На рис. 16 представлено изменение концентрации исследуемых веществ в растворе в зависимости от дозы введенного хлора в интервале pH 2—7 при времени контакта 90 мин. Как видно из приведенных данных, наиболее благоприятной для протекания процессов хлорирования является кислая среда. Особенно отчетливо прослеживается влияние pH при хлорировании пикриновой кислоты (кривая 5), концентрация которой в нейтральных условиях практически не изменялась даже под действием относительно высоких доз хлора. Следует отметить, что положительного эффекта можно добиться и при проведении процесса в нейтральной среде, но это требует существенного увеличения дозы хлора и времени контакта. Например, для снижения содержания пикриновой кислоты в растворе с 11,5 мг/дм³ (0,05 ммоль/дм³) до предела ее обнаружения при дозе хлора 568 мг/дм³ (160 моль на моль кислоты) потребовалось

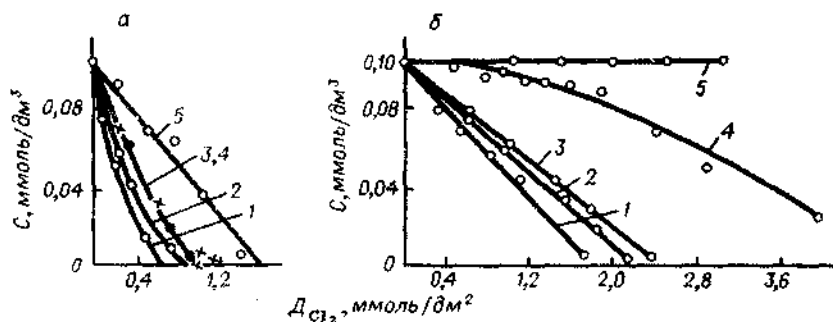


Рис. 16. Зависимость концентрации нитрофенолов от дозы введенного хлора при pH 2 (а) и 7 (б):

1 — 2-метил-4,6-динитрофенол; 2 — 4-нитрофенол; 3 — 2,5-динитрофенол (X);
4 — 2,4-динитрофенол (•); 5 — пикриновая кислота

увеличение продолжительности контакта до 20 ч. В то же время в кислой среде (pH 1,2) введение хлора в количестве 57 мг/дм³ обеспечивало разложение пикриновой кислоты (23 мг/дм³) в течение 6 мин.

Стехиометрический коэффициент реакций взаимодействия активного хлора с нитрофенолами в кислой среде составляет в среднем 4–6 моль и увеличивается при переходе в нейтральную область до 7–8 моль. В ряде случаев небольшое поглощение хлора отмечается и после исчезновения нитрофенолов в реакционной смеси. Для пикриновой кислоты этот расход в кислых растворах достигает 11–12 моль на 1 моль вещества.

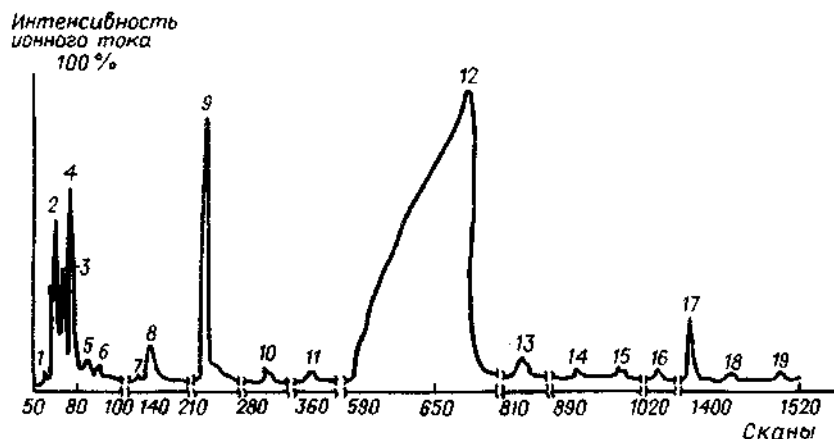
В продуктах хлорирования нитрофенолов газохроматографическими исследованиями установлено наличие летучих хлорорганических соединений — хлорпикрина, хлороформа, фосгена, тетрахлорметана (CCl₄), ди-, три- и тетрахлорэтилена и ряда других веществ. При этом количество образующихся продуктов и их состав в основном определялся химическим строением хлорируемых веществ. Для 4-нитрофенола содержание летучих хлорорганических соединений минимально как по количеству, так и по составу (хлороформ, хлорпикрин). Максимальное количество хлорпикрина наблюдалось при хлорировании пикриновой кислоты. Присутствие алкильных заместителей в ароматическом кольце (ДНОК) способствовало появлению разнообразных соединений (рис. 17).

Изучение кинетики реакции хлорирования нитрофенолов при 20 °С в условиях значительного избытка хлора позволило оценить скорость разложения нитрофенолов. Значения эффективных констант скорости реакций второго порядка представлены в табл. 16. Как видно из таблицы, скорость разложения нитропроизводных фенола в кислых средах оказалась значительно выше, чем в нейтральных, особенно в присут-

ТАБЛИЦА 16. Константы скорости разложения $[dm^3 / (моль \cdot мин)]$ нитропроизводных фенола под действием активного хлора при $20^\circ C$

Соединение	$K \cdot 10$ рН 1,2 (HCl)	$K \cdot 10^2$ рН 2 (H_2SO_4)	$K \cdot 10^3$ рН 7,0
4-Нитрофенол	$4,9 \pm 0,7$	$6,5 \pm 0,6$	$8,9 \pm 0,2$
2,4-Динитрофенол	$6,5 \pm 1,1$	$12,3 \pm 1,0$	$2,5 \pm 0,2$
2,5-Динитрофенол	$4,2 \pm 0,9$	$0,8 \pm 1,0$	$7,0 \pm 0,2$
2-Метил-4,6-динитрофенол	$17,6 \pm 1,9$	$28,5 \pm 1,1$	$9,2 \pm 0,2$
2,4,6-Тринитрофенол	$3,3 \pm 0,5$	$2,8 \pm 0,2$	0,06

вии 0,1 M соляной кислоты, т. е. в условиях полного подавления гидролиза хлора. Присутствие электронодонорного заместителя в молекуле нитрофенолов (ДНОК) существенно повышает их скорость разложения, особенно в кислой среде. Наоборот, электроноакцепторные группы несколько замедляют этот процесс, и наиболее низкая скорость реакции отмечается при обработке хлором пикриновой кислоты. Положение заместителя в ароматическом кольце мало сказывается на скорости разложения, хотя в ряду производных нитрофенолов: 4-нитрофенол, 2,5-динитрофенол, 2,4-динитрофенол, скорость процесса возрастает в нейтральной среде и убывает в кислой. В щелочной среде (рН 11,0) скорость взаимодействия нитрофенолов с хлором настолько замедляется,

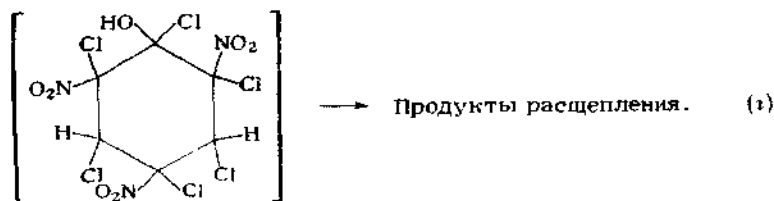
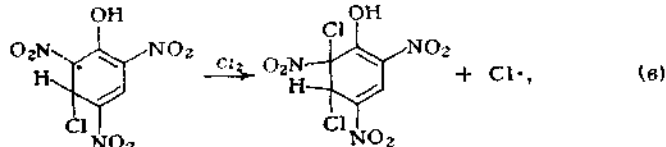
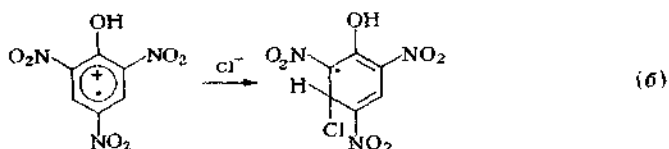
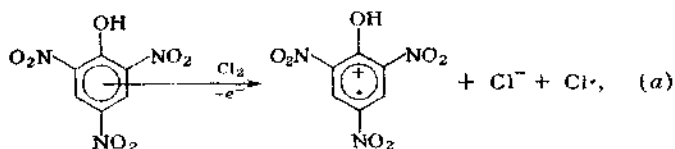


ис. 17. Хроматограмма продуктов разложения 2-метил-4,6-динитрофенола хлором
 $pH_{исх} 6,8$; $pH_{кон} 2,4$; $C_{исх} = 0,1$ ммоль/ dm^3 ; соотношение реагентов 1:25;
 скорость сканирования — 1 масс-спектр/с):

2,1,14–16,18,19 — однозначно не идентифицированы; 3 — 1,1-дихлорэтилен; 4 — о-хлорфенол; 5 — 2-пентанон-5-хлор; 6 — 1,2-дихлорэтилен (транс-изомер); 8 — хлороформ; 9 — тетрахлорметан; 10 — трихлорэтилен; 11 — 1,1-дихлор-2-пропанол; 12 — хлорпикрин; 13 — тетрахлорэтилен; 17 — гексахлорэтан

что измерить ее удалось лишь для наиболее реакционноспособного из всех исследуемых соединений — ДНОК, при значительном избытке хлора (125–200 моль/моль). В этих условиях K равнялось $(6,7 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ дм}^3/(\text{ммоль} \cdot \text{мин})$, а удельный расход реагента составлял 10 моль на моль ДНОК.

Состав продуктов взаимодействия хлора с производными нитрофенола, глубокое заместительное хлорирование и явная неселективность процесса позволили авторам работы считать, что в условиях проведения эксперимента происходило эффективное радикальное хлорирование, приводящее к деструкции молекулы и образованию летучих хлорорганических соединений относительно простого строения. Происходящий процесс представляется ими следующей схемой:



Реакция расщепления нитропроизводных фенола, по-видимому, катализируется одноэлектронным окислением их хлором (катализ цепным переносом электронов) [71] с образованием катион-радикала (а), способного присоединять нуклеофил, в частности хлорид-ион (б), давая начало последующей цепной реакции хлорирования (в). Фрагментации образующегося промежуточного продукта (г) способствуют кислая среда и наличие нитрогрупп в хлорируемом веществе. Таким образом,

хотя проведенные исследования показали, что взаимодействие активного хлора с нитропроизводными фенола приводит к глубокой деградации основной структуры соединений, образование при этом летучих хлорорганических соединений типа хлорпикрина и фосгена резко ограничивает возможности хлора как реагента для очистки воды от пестицидов данного класса.

Представляют интерес исследования, связанные с обработкой водных растворов нитрофенолов оксидом хлора (IV). Учитывая окислительный характер действия ClO_2 , можно было ожидать отсутствия в продуктах реакции хлорорганических соединений. Последнее позволило бы рекомендовать оксид хлора (IV) в качестве надежного реагента для обезвреживания нитрофенольных пестицидов.

В работе [72] приведены данные о действии ClO_2 на водные растворы моонитрофенолов, 2,4-динитрофенола и 2,4,6-тринитрофенола. Установлено, что выход 2,6-дихлор-*п*-бензохинона в случае 4-нитрофенола не превышал 9 %. 2-Нитрофенол взаимодействовал с образованием небольших количеств щавелевой и фумаровой кислот, 2,4-динитро- и 2,4,6-тринитрофенолы с ClO_2 практически не реагировали. Вместе с тем оксид хлора (IV) предлагается для очистки сточных вод нефтехимических предприятий, содержащих производные нитрофенолов, в частности 2,4-динитрофенол и 2,6-динитро-*п*-крезол. Обработка оксидом хлора (IV) приводит к разрушению указанных соединений с образованием менее токсичных веществ, которые поддаются биологической очистке (пат. США 4197198).

Окисление моонитрофенолов перманганатом калия в нейтральных водных растворах протекает с достаточно низкой скоростью и возрастает с понижением pH (табл. 17) [73]. Установлено, что продуктами реакции в условиях избыточных количеств нитрофенолов являлись замещенные хиноны. Отщепления нитрогруппы при окислении нитрофенолов перманганатом калия не наблюдалось [73].

Возможность применения пероксида водорода для очистки сточных вод, содержащих нитрофенолы, рассмотрена в работе [74]. Скорость реакции взаимодействия нитрофенолов с пероксидом водорода определялась значением pH, отношением концентрации пероксида и фенола, температурой и концентрацией солей железа, используемых в качестве катализатора. При исходной концентрации фенола 100 мг/дм^3 оптимальные условия проведения процесса обеспечиваются при: pH 3–4, соотношении $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Фенол}] = 3 \div 6$ и $[\text{Фенол}]:[\text{Соли Fe}] = 5 \div 10$. Данные об эффективности очистки воды от фенола и его производных пероксидом водорода приведены в табл. 18.

Поскольку окисление фенола пероксидом водорода протекает по свободно радикальному механизму, характер заместителей в ароматическом кольце, как видно из данных табл. 18, не оказывает влияния на скорость процесса. В нейтральной и щелочной среде при тех же условиях степень очистки не превышает 10 % [74].

ТАБЛИЦА 17. Влияние pH на скорость окисления нитрофенолов перманганатом калия

Соединение	$K \cdot 10^2$ [в $\text{дм}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с})$] при pH				
	4,5	6,8	9,2	11,7	12,9
4-Нитрофенол	32,2	9,78	2,29	1,14	0,67
3-Нитрофенол	313,1	86,96	76,81	27,56	10,79
2-Нитрофенол	121,9	30,50	10,57	3,63	2,67

Водные растворы нитрофенолов легко взаимодействуют с озоном. Установлено [75], что нитропроизводные фенола окисляются озоном значительно легче, чем нитропроизводные других классов органических соединений. Так, обработка воды, содержащей 4-нитрофенол и 2,4,6-тринитрофенол в концентрации 5–10 мг/дм^3 , дозами озона 3–5 мг/дм^3 при времени контакта 3–5 мин приводила к полному их разрушению, стойкому исчезновению окраски и привкуса воды. Продолжительность процесса озонирования диктовалась исходной концентрацией нитро-соединения. Для разрушения на 90–95 % высоких концентраций названных соединений (50–300 мг/дм^3) оказалось достаточным озонирование в нейтральной среде в течение 30–50 мин, в щелочной -- в течение 20–30 мин.

Показано также, что продукты глубокого окисления нитрофенолов озоном практически нетоксичны и малокумулятивны, а следовательно, и менее опасны по сравнению с исходными соединениями.

В работах [75–77] изучены особенности озонирования 2-нитро-л-крезола и 2-нитро-4-аминофенола. Показана возможность превращения в процессе озонирования нитрогруппы в нитрат-ион. Отмечается, что продукты деструкции биологически разрушаются значительно легче, чем исходные соединения. Скорость окисления названных соединений зависит от pH среды.

ТАБЛИЦА 18. Изменение концентрации фенолов (в мг/дм^3) в зависимости от молярного отношения $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{Фенол}] (M)$

Исходные концентрации исследуемых веществ 100 мг/дм^3 . Концентрация солей железа 10 мг/дм^3 .

Соединение	$M = 4 : 1$			$M = 6 : 1$		
	Время контакта, мин					
	5	15	30	5	15	30
Фенол	16	5	2	9	2	1
4-Нитрофенол	24	7	<1	19	3	1
4-Хлорфенол	4	4	3	5	<1	<1

Известно, что скорость реакций озонирования органических веществ кислотного и основного характера зависит от степени их диссоциации [78]. Анионы кислот, как правило, окисляются озоном с более высокой скоростью, и оптимальное значение pH определяется значением константы диссоциации. В водных растворах озон взаимодействует с ароматическими соединениями как в молекулярной форме, так и в виде активных частиц, образующихся по радикальному механизму при разложении озона в воде. Этот процесс преобладает в щелочной среде [78]. Нами изучено влияние pH на скорость озонирования ряда нитропроизводных фенола, характеризующихся различным строением и различными константами диссоциации [79]. Объектами изучения являлись: 4-нитрофенол ($pK_a 7,16$), 2,4-динитрофенол ($pK_a 4,11$), 2,5-динитрофенол ($pK_a 5,52$), 2-метил-4,6-динитрофенол ($pK_a 4,35$) и 2,4,6-тринитрофенол ($pK_a 0,70$).

На рис. 18 показано влияние pH среды на скорость разложения нитрофенолов озоном. В нейтральной и щелочной средах скорость деградации одинакова. В кислой среде процесс несколько замедляется и только в случае 2-метил-4,6-динитрофенола снижение pH практически не сказывается на скорости разложения препарата. В целом полученные результаты согласуются с представлениями [78] о влиянии степени диссоциации веществ на скорость их окисления озоном. Так, для области $pH < pK_a$ наблюдается увеличение скорости реакции с увеличением pH, в условиях $pH > pK_a$ такая зависимость отсутствует. Исключение составляют результаты, полученные при окислении озоном 2,4,6-тринитрофенола ($pK_a 0,70$) и 2-метил-4,6-динитрофенола ($pK_a 4,35$). В первом случае, согласно данным [78], изменение pH среды от 7 до 2 не должно

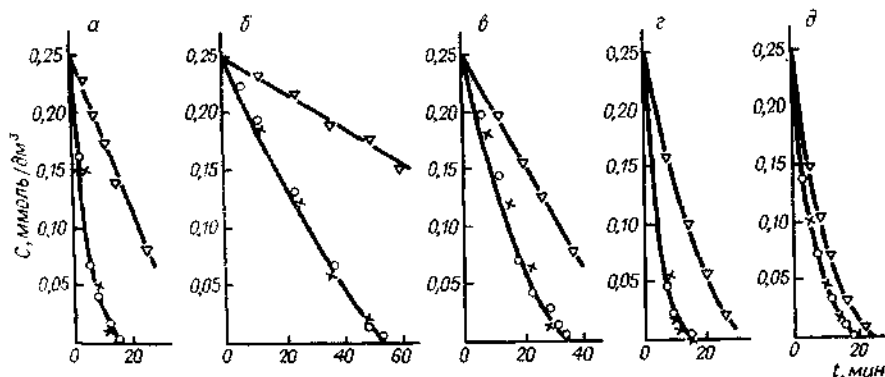


Рис. 18. Влияние pH на скорость разложения нитрофенолов озоном ($D_{O_3} = 5,8 \text{ мг/дм}^3$, скорость озоно-воздушной смеси $v_{OVC} = 0,8 \text{ дм}^3/\text{мин}$):

а — 4-нитрофенол; б — 2,4,6-тринитрофенол; в — 2,4-динитрофенол; г — 2,5-динитрофенол; д — 2-метил-4,6-динитрофенол
 pH: Δ — 2; $\circ$ — 7; $\times$ — 11

было отражаться на скорости разложения пикриновой кислоты, во втором — это различие должно было бы проявляться более отчетливо.

Рассматривая полученные результаты с учетом влияния pH среды на состояние молекулы озона, можно заключить о сравнительно небольшом вкладе радикальных реакций в процессе окисления. Об этом свидетельствует отсутствие увеличения скорости реакции в щелочной среде. Вероятно, разложение нитрофенолов является в основном результатом прямого взаимодействия молекулярного озона с нитрофенолат-ионами. При этом четко проявляются свойства озона как электрофильного агента. Так, увеличение числа нитрогрупп в молекуле соединения сопровождается уменьшением скорости его разложения озоном (рис. 19, а, кривые 3–5; рис. 19, б, кривые 2', 4', 5'), наличие алкильных заместителей облегчает процесс деструкции (рис. 19, а, кривые 1, 4; рис. 19, б, кривые 2', 4'). Таким образом, относительная реакционная способность соединения в пределах класса определяется не только степенью диссоциации соединения в растворе, но и природой заместителей в ароматическом кольце.

На рис. 20 приведена зависимость остаточной концентрации нитрофенолов от количества прореагировавшего озона и влияние дозы введенного озона на его расход. Как видно из полученных данных, количества озона, расходуемые на окисление 2,5-динитрофенола, 4-нитрофенола и 2-метил-4,6-динитрофенола, оказались приблизительно одинаковыми и составляли в среднем 4 моль/моль. Для 2,4-динитро- и 2,4,6-тринитрофенола эти значения достигали ~5 и 8 моль/моль соответственно. Следует отметить, что озон активно расходовался в течение некото-

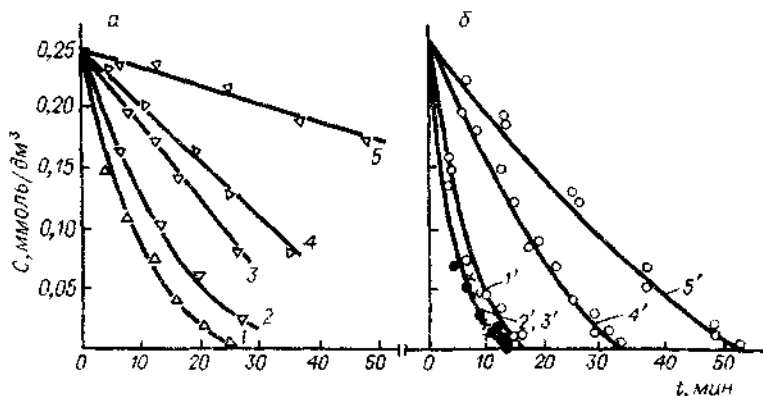


Рис. 19. Зависимость остаточной концентрации нитрофенолов от времени озонирования при pH 2 (а) и 7 (б) [скорость подачи озона 4,6 мг/(мин · дм³)]:

1, 1' — 2-метил-4,6-динитрофенол; 2, 2' — 2,5-динитрофенол; 3, 3' — 4-нитрофенол; 4, 4' — 2,4-динитрофенол; 5, 5' — 2,4,6-тринитрофенол

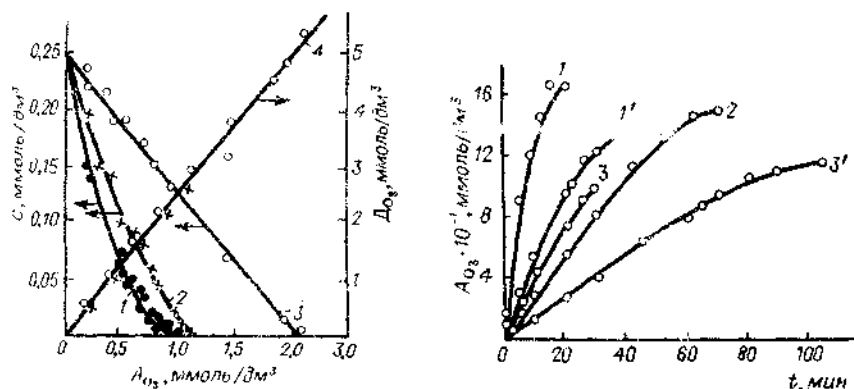


Рис. 20. Зависимость концентрации нитропроизводных фенола от содержания прореагировавшего озона и влияние дозы введенного озона на его расход:

1 — 4-нитрофенол; 2,5-динитрофенол, 2-метил-4,6-динитрофенол; 2 — 2,4-динитрофенол; 3 — 2,4,6-тринитрофенол

Рис. 21. Изменение содержания прореагировавшего озона в зависимости от его концентрации в озono-воздушной смеси (ОВС) и скорости ее подачи (исходная концентрация ДНОК 0,5 ммоль/дм³)

Концентрация озона, мг/дм³: 1, 3 — 7; 1', 2, 3' — 2,9
Скорость подачи ОВС, дм³/мин: 1, 1' — 1,2; 2 — 0,59; 3, 3' — 0,3

рого времени и после исчезновения исходных соединений в обработанной воде (исключение — 2,4,6-тринитрофенол), что связано, по-видимому, с окислением первичных продуктов их деструкции. Максимальное количество прореагировавшего озона на 1 моль моно- и динитрофенолов равнялось 5–6 моль. В случае пикриновой кислоты удельный расход озона совпадал с максимальным его расходом (~ 8 моль/моль). Снижение общего содержания органических веществ в точке, соответствующей отсутствию препарата в растворе, по показателю ХПК достигало 94 %. В аналогичной ситуации для других исследуемых нитропроизводных фенола снижение химического потребления кислорода равнялось 68–77 % и только в условиях максимального поглощения озона возрастало до 80–90 %. При этом в форме нитрат-ионов обнаружено 80–90 % азота нитрогрупп.

В целом данные, приведенные на рис. 20, свидетельствуют о том, что при относительно медленном течении процесса окисления (2,4,6-тринитрофенол) наряду с деструкцией основного вещества одновременно окисляются и продукты его разложения. Поэтому при отчетливом различии в скорости разложения озонем основной структуры нитрофенолов разного строения, например тех же 2,4,6-тринитрофенола и

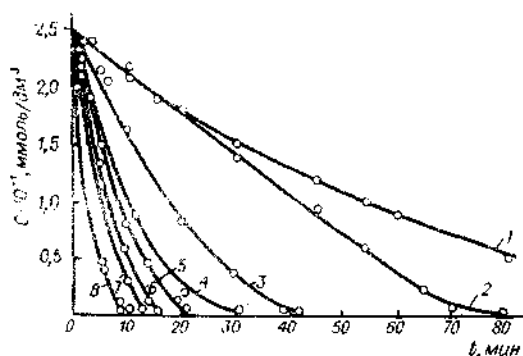


Рис. 22. Изменение концентрации ДНОК во времени

Скорость подачи озона, мг/мин: 1 — 0,5; 2 — 0,87; 3 — 1,8; 4 — 2,1; 5 — 3,5; 6 — 5,5; 7 — 6,6; 8 — 8,4 — 10,6

2,4-динитрофенола, количество прореагировавшего озона в начальный период было одинаковым.

Условия, необходимые для обоснования технологического режима процесса обезвреживания

озоном производных нитрофенола, рассмотрены [80] на примере пестицидного препарата ДНОК.

Изучено влияние скорости подачи озono-воздушной смеси (ОВС) и концентрации озона на процесс озонирования ДНОК (рис. 21). Из данных рис. 21 видно, что скорость поглощения озона возрастает с увеличением скорости подачи газовой смеси и особенно с повышением в ней содержания озона. Такая зависимость свидетельствует о протекании реакции озонирования как на поверхности раздела фаз (в диффузионной области), так и в объеме жидкой фазы. Скорость разложения растворов ДНОК озонем в изученных условиях определяется скоростью поступления озона в реактор (рис. 22).

Как показано нами, аналогично ДНОК скорость разложения озонем 4-нитрофенола, 2,4- и 2,5-динитрофенолов, 2,4,6-тринитрофенола также лимитируется скоростью поступления озона в реактор.

Применение озона для обезвреживания технических препаратов акрекса и каратана рассмотрено в работе [81]. На рис. 23 приведены кривые, характеризующие скорость процесса озонирования в интервале pH 2—11. В кислых растворах реакция протекает чрезвычайно

медленно. Происходящее при этом незначительное поглощение озона, по-видимому, следует отнести за счет взаимодействия окислителя

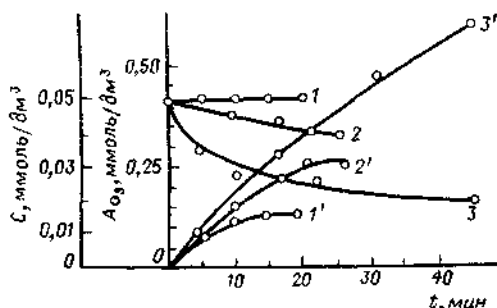


Рис. 23. Зависимость концентрации акрекса и содержания прореагировавшего озона от продолжительности озонирования (скорость подачи озона 3,2 мг/мин) pH: 1,1' — 2; 2,2' — 7; 3,3' — 11

с компонентами, присутствующими в техническом препарате. С повышением рН скорость процесса возрастает. При этом основное поглощение происходит в первые 15 мин озонирования. Поглощение озона в нейтральной среде, после обесцвечивания растворов, резко уменьшается. Однако через некоторое время исходная желтая окраска не только быстро восстанавливается, но и усиливается, особенно заметно в случае каратана. Как установлено, она обуславливается появлением в растворе соответствующих динитрофенолов. При повторном озонировании возобновившаяся окраска быстро и необратимо исчезает. При низкой концентрации препаратов в воде (1–2 мг/дм³) озонирование в нейтральной среде дозами 10–20 мг/дм³ обеспечивает полное их разложение.

Увеличение скорости реакции, наблюдаемое в щелочной среде, объясняется благоприятными условиями не только для генерации гидроксильных радикалов, но и для протекания гидролитического распада эфира с появлением в реакционной смеси свободных динитрофенолов, окисляющихся озоном с более высокой скоростью, нежели соответствующие эфиры. Таким образом, озонированием в присутствии гидроксида натрия можно добиться практически полной деструкции таких пестицидов. Во избежание расходов озона, связанных с его разложением в щелочной среде, реакцию озонирования следует осуществлять при сопоставимых концентрациях гидроксид-ионов и окисляемых веществ с учетом нейтрализации образующихся кислых продуктов реакции. В работе отмечено также, что процесс разложения акрекса и каратана озоном протекает эффективнее в условиях предварительного щелочного гидролиза. При этом затраты озона на полное разложение 1 моль акрекса и каратана примерно равны и составляют 6–7 моль. Однако поглощение озона происходит и после разложения основной структуры препаратов. Максимальный расход окислителя достигает 10–12 моль на 1 моль эфира. При этом исчезает возникающий в процессе озонирования характерный запах спирта, связанный с окислением алкильных заместителей ароматического ядра. Степень очистки по ХПК составляет 68–69 %; степень минерализации нитрогрупп – 60–64 %.

Токсикологические исследования на животных показали отсутствие токсичности и малую кумулятивность продуктов деструкции озоном пестицидных препаратов ДНОК, акрекса и каратана и подтвердили возможность использования озона в качестве реагента для их обезвреживания в воде.

Ниже приведены удельные расходы озона при окислении нитропроизводных фенолов до нетоксичных продуктов:

Препарат	Расход озона	
	моль/моль	мг/мг
ДНОК	4	1,0
4-Нитрофенол	4	1,4

2,4-Динитрофенол	5	1,3
2,5-Динитрофенол	4	1,1
2,4,6-Тринитрофенол	8	1,3
Акрекс	10	1,4
Каратан	12	1,6

4.3. АДсорбция НИТРОФЕНОЛОВ

Большое распространение для очистки сточных вод от нитросоединений получили сорбционные процессы, особенно на неполярных сорбентах - активном угле, саже, графите.

Адсорбция растворенных веществ зависит от значения стандартного изменения энергии Гиббса адсорбции из раствора ($-\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$, кДж/моль) представляющей собой разность энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия молекулы растворенного вещества с атомами поверхности адсорбента и энергии гидратации молекулы, удерживающей вещества в растворе [82]. Значение $-\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$ рассчитывают из табличных данных для лютого соединения как сумму инкрементов отдельных структурных звеньев и функциональных групп органических молекул. Значения $-\Delta G_{\text{адс}}^{\circ}$ полученные при адсорбции моно- и динитрофенолов (соответственно 23, 86 и 26,6 кДж/моль) на угле КАД, свидетельствует об их высокой адсорбируемости.

Адсорбция нитросоединений из водных растворов, как и всех органических электролитов, зависит от степени их ионизации [82]. Значения pH, оптимальное для адсорбции растворенных веществ, рассчитывают и значений констант ионизации. Для производных фенолов и органических кислот оптимальное значение $\text{pH} = \text{pK}_a - 3$. Однако в случае моонитрофенолов довольно значительная сорбция наблюдается даже в условиях полностью ионизированного соединения. Максимальная адсорбция 2,4-динитрофенола отвечает pH 2,1-3,0 и резко падает при $\text{pH} > \text{pK}_a$.

В работах [83-85] приведена сравнительная характеристика различных методов очистки воды на примере технических препаратов ДНОК акрекс, каратан, трефлан, нитрафен. Последний представляет собой продукт нитрования каменноугольных и сланцевых фенолов, в котором на 1 моль фенола приходится 1,5 моль нитрогрупп. Препарат применяют в качестве инсектицида, фунгицида и гербицида. Его действующим началом является смесь моно- и динитропроизводных фенола. Действующее начало гербицида трефлана представлено 2,6-динитро-4-трифторметил N,N-дипропиланилином [85].

Исследована возможность удаления названных выше пестицидов ($3-5 \text{ мг/дм}^3$) в процессе коагуляции растворами сульфата алюминия и железа (III) ($10-20 \text{ мг/дм}^3$). Полученные результаты показали, что даже значительный избыток коагулянтов не обеспечивает полного удаления этих соединений из воды. По степени очистки, достигающей 30-60 %, пестициды располагаются в ряд, соответствующий снижению

их растворимости в воде: нитрафен < ДНОК < акрекс < каратан [83, 84].

Результаты опытов по удалению трефлана коагуляцией (в работе использована устойчивая эмульсия трефлана с содержанием действующего начала до 10 мг/дм^3) показали, что основное снижение содержания гербицида ($\sim 92 \%$) наблюдается при дозе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, равной 50 мг/дм^3 . Процесс сопровождается резким снижением интенсивности запаха. Однако удаление остаточных количеств трефлана ($0,75 \text{ мг/дм}^3$), соответствующих уровню растворимости в воде действующего начала препарата, протекает с трудом и не обеспечивается введением в раствор доз коагулянта, достигающих 200 мг/дм^3 [85].

Применение пылевидного активного угля марки ОУ-А в концентрации $10\text{--}20 \text{ мг/дм}^3$ для обработки растворов акрекса и каратана в статических условиях сопровождается снижением концентрации этих веществ на $30\text{--}80 \%$, частичным обесцвечиванием и дезодорацией воды. В отличие от этих препаратов ДНОК, находящийся в нейтральных и щелочных растворах в виде соли, практически не поглощается активным углем. Однако при подкислении и переведении динитроортокрезола в молекулярную форму сорбируемость его возрастает и при $\text{pH} < 2$ достигает 84% .

Адсорбция нитрафена на активном угле марки ОУ-А_{щел} исследована в интервале значений $\text{pH} 2\text{--}11$. Из изотерм адсорбции Ленгмюра графически определена предельная адсорбция нитрафена, которая в зависимости от pH раствора характеризуется следующими значениями, мг/г : при $\text{pH} 2\text{--}9$ 17, $\text{pH} 7\text{--}10$ 502, $\text{pH} 11\text{--}12$ 378. На основании этих данных авторами рассчитаны дозы угля, необходимые для снижения концентрации нитрафена от 10 мг/дм^3 до ПДК ($0,05 \text{ мг/дм}^3$) при $\text{pH} 2,7$ и 11 , составляющие 11 , 20 и 26 мг/дм^3 [84].

С целью выяснения возможности использования активных углей для очистки воды от трефлана получена изотерма адсорбции 2,6-динитро-4-трифторметил-N,N-дипропилапилина на угле марки КАД с размером зерен $0,05\text{--}0,5 \text{ мм}$ при 20°C , на основе которой рассчитана адсорбционная емкость угля КАД по данному веществу, составившая $8,2 \%$ [85].

Помимо окислительных и адсорбционных методов очистки воды от пестицидов — производных нитрофенола, описаны и восстановительные методы. В работе [86] предложен способ химической детоксикации динитрофенольных пестицидов (2,4-ДНФ, ДНОК, диносеб, акрекс), основанный на способности этих соединений в водно-аммиачной среде под действием сульфата железа (II) восстанавливаться с образованием диаминопроизводных. Последние при обработке хлорной известью юдвергаются окислению и аммонолизу. Изучение состава и физико-химических свойств конечных продуктов разложения пестицидов показало, что они на $1\text{--}2$ порядка менее токсичны по сравнению с соответствующими исходными препаратами, что делает метод приемлемым для практического применения.

МОЧЕВИНА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Мочевину (карбамид) и ее производные достаточно широко используют в сельском хозяйстве в качестве азотного удобрения и химических средств защиты растений. Промышленное применение мочевины связано с получением мочевино-формальдегидных полимеров, с разделением нефтепродуктов методом экстрактивной кристаллизации, приготовлением ряда лекарственных веществ. Производство мочевины и технологические процессы, в которых ее используют в качестве сырья или полупродукта, связаны с образованием больших объемов загрязненных ею сточных вод. Мочевина — малотоксична и не накапливается в организме, однако способность влиять на качественные показатели воды вынуждает ограничивать ее содержание в воде после обработки. Предельно допустимая концентрация мочевины, нормируемая по органолептическому признаку, составляет 10 мг/дм³.

В условиях природных водоемов гидролиз мочевины протекает под действием фермента уреазы. Образование при этом аммиака и его способность окисляться до нитритов и нитратов сопровождается нарушением кислородного режима водоема, поэтому в воде водоемов содержание мочевины лимитируется по общесанитарному признаку вредности.

Мочевина в качестве удобрения переносится растениями без каких-либо нежелательных последствий, в то же время даже простейшие ее производные, например биурет $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$, обладают заметной

фитотоксичностью.

Систематическое исследование пестицидных свойств производных мочевины показало, что инсектицидные и фунгицидные свойства их выражены слабо. Большинство соединений этого класса обладают высокой гербицидной активностью, некоторые из них применяют в качестве альгицидов и арборицидов [14].

Важнейшую группу этого класса соединений составляют N-арил-N',N'-диалкилмочевины, содержащие в фенольном остатке не более двух функциональных групп. По своей практической значимости они занимают ведущее место среди гербицидных препаратов, используемых в народном хозяйстве.

Гербицидные мочевины характеризуются малой и средней токсичностью ($\text{ЛД}_{50} > 1000$ мг/кг), кумулятивные свойства их выражены слабо, механизм токсического действия обусловлен ингибированием фотосинтеза и других процессов, связанных с превращениями энергии в растениях [46].

В большинстве своем гербицидные мочевины представляют собой кристаллические вещества, относительно мало растворимые в воде (4–300 мг/дм³). Исключение составляет фенурон (N-фенил-N',N'-диметилмочевина), растворимость которого достигает ~3,9 г/дм³. Для производных мочевины характерна малая подвижность в окружающей среде [46, 63, 87]. Этому благоприятствует их низкая растворимость в воде, малая летучесть, способность адсорбироваться на частичках почвы.

Основной вклад в детоксикацию гербицидных мочевины в почве вносит деятельность микроорганизмов [46, 63]. Многочисленными исследованиями установлено, что основной путь разложения их связан с постацидным N-деалкилированием и последующим гидролизом. Монометильные производные, как правило, менее фитотоксичны, чем исходные препараты, а деметилированные производные и продукты гидролиза (соответствующие ароматические амины) вообще не обладают гербицидной активностью. Продуктами дальнейшего, глубокого разложения ароматических аминов являются диоксид углерода и аммиак. Характер промежуточных веществ этого процесса не установлен.

Деалкилирование можно считать общим механизмом разложения гербицидных мочевины и в растениях, причем скорость этого процесса определяется видом растения, а места локализации метаболизма (листья, корневая система, стебель) зависят в основном от степени подвижности гербицидного препарата. Отмечено, что продукты гидролиза деметилированных мочевины — ароматические амины накапливаются лишь в очень незначительных концентрациях.

В организме животных при метаболизме гербицидных мочевины кроме реакций N-деметилирования и N-деметоксилирования происходит еще и гидроксилирование ароматического кольца, причем все гидроксилированные метаболиты выводятся из организма в виде хорошо растворимых в воде глюкуронидов или сульфатов. Как и у растений, дальнейший гидролиз метаболитов с образованием замещенных анилинов в организме животных протекает в небольшой степени, в продуктах выделения обнаружены лишь следовые количества этих веществ [46].

Существенную роль в разложении гербицидных мочевины в окружающей среде играют фотохимические процессы, поэтому изучение кинетики фотолиза пестицидов и идентификация возможных продуктов превращения их постоянно привлекают внимание исследователей [33, 46, 88]. Известно, что устойчивость на свету наиболее распространенных гербицидных мочевины уменьшается в ряду: небурон, диурон, монурон, фенурон. Так, на прямом солнечном свете гербицидная активность монурона за 148 дней уменьшилась на 83 %, а диурона за 12 дней — на 75 %. На примере хлороксурона и монурона показано, что под действием УФ-лучей эти препараты подвергаются последовательному деметилированию с отщеплением диметиламина и образованием (в случае монуро-

на) 4-хлорфенилизоцианата. Среди продуктов фотолиза монурона обнаружены также дихлордифенилмочевина, хлоранилин и продукты гидроксилирования ароматического ядра. Фотолиз феноурина приводит к образованию трех основных продуктов: анилина, *о*- и *п*-амино-*N,N*-диметилбензамида. При фотолизе водных растворов хлорированных фенилпроизводных мочевины наблюдается замещение атомов хлора ароматического ядра на оксигруппу. В водных растворах диурона после 2-х месяцев стояния на солнечном свете обнаружены *N*-(3-хлор-4-оксифенил)-*N*-метокси-*N*-метилмочевина — 13 %, *N*-(3,4-дихлорфенил)мочевина — 10 %, *N*-(3,4-дихлорфенил)-*N'*-метилмочевина — 2 %.

После облучения водного раствора диурона (6 мг/дм^3) УФ-лучами в течение 13 ч обнаружено 3 % первоначального его количества и 9 % в виде 3,4-дихлоранилина.

Методами УФ-спектроскопии и флеш-фотолиза изучена кинетика фотохимического разложения водных растворов феноурина, диурона, монурона и которана в присутствии восстанавливающих и окисляющих добавок. Показано, что наиболее эффективным соединением является пероксид водорода [89].

В то время как поведение замещенных мочевины в почвах, растениях и организме животных изучено достаточно подробно, соответствующие данные для водных растворов весьма малочислены. Между тем некоторые соединения, обнаруживающие альгицидные свойства (монурон, диурон, феноурон, небурон и их гомологи), вносятся непосредственно в воду для борьбы с водорослями — возбудителями „цветения” воды. На основании результатов лабораторных исследований [90] сделан вывод о том, что диурон в малых концентрациях ($0,1\text{--}2,0 \text{ мг/дм}^3$) сохраняется в речной воде в течение месяца и ухудшает при этом гидрохимический режим рыбохозяйственных водоемов. В работе [2] указано на участие микроорганизмов в процессе деструкции в воде гербицидов — производных мочевины. Если в водопроводной воде концентрация феноурина практически не меняется на протяжении 80 дней, то в озерной воде уже на 20–25 сут феноурон разрушается на 20–40 % [88].

В работе [91] изучена эффективность очистки природной воды от феноурина, диурона, которана и их метаболитов — анилина, 3,4-дихлоранилина, 3-трифторметиланилина при использовании обычных методов обработки, включающих процесс хлорирования, коагуляции, отстаивания и фильтрования. Исследование выполнено на воде р. Днепр с цветностью 39° , интенсивностью запаха 2 балла, перманганатной окисляемостью $10,8 \text{ мг О в } 1 \text{ дм}^3$, pH 8,3. Гербицидные препараты и их метаболиты добавляли к воде в концентрациях от 0,05 до $0,1 \text{ ммоль/дм}^3$. Характеристика приготовленных растворов приведена в табл. 19.

Как и следовало ожидать, введение в воду органических веществ повышает ее перманганатную окисляемость, а присутствие 3,4-дихлоранилина и 3-трифторметиланилина — интенсивность запаха. Следует

ТАБЛИЦА 19. Характеристика модельных растворов, содержащих N-арил-N',N'-диметилмочевны и их метаболиты

Вещество	Концентрация, мг/дм ³	Окисляемость, мг/дм ³	Интенсивность запаха, баллы	Цветность, градусы	pH
Фенурон	16,4	41,6	2,0	39	8,2
Диурон	10,0	53,2	—	39	8,2
Которан	23,2	46,4	2,0	—	8,0
Анилин	9,3	52,0	—	39	8,3
3,4-Дихлоранилин	6,9	30,2	3,0	39	8,3
3-Трифторметиланилин	16,1	72,0	3,0	39	8,3

отметить, что из шести соединений, которые добавляли к воде, три — диурон, которан и 3,4-дихлоранилин лимитируются органолептическим, фенурон — общесанитарным, анилин — токсикологическим показателями. ПДК их в воде водоемов рекомендованы на уровне 1,0; 0,2; 0,05; 0,2 и 0,1 мг/дм³ соответственно. Для 3-трифторметиланилина лимитирующий показатель вредности пока не установлен. Приготовленную модельную воду подвергали обработке хлором (5 мг/дм³), коагуляции сульфатом алюминия (100 мг/дм³), отстаиванию в течение 2 ч и последующему фильтрованию. Продолжительность контактирования воды с хлором равнялась 30 мин. Результаты исследования представлены в табл. 20.

Как показали опыты, хлорирование и коагуляция мало влияют на уменьшение содержания ариалкилмочевин и ароматических аминов в растворе, в среднем концентрация этих веществ понижается не более чем на 10 %. Параллельно уменьшаются значения и перманганатной окисляемости. Уровень запаха большинства гербицидов в результате

ТАБЛИЦА 20. Эффективность очистки воды, загрязненной гербицидными мочевидами и их метаболитами

Препарат	Концентрация после обработки, мг/дм ³	Окисляемость после обработки, мг/дм ³	Интенсивность запаха, баллы		Цветность, градусы	
			после хлорирования	после коагуляции	после хлорирования	после коагуляции
Фенурон	15,0	38,0	2,0	2,0	39	20
Диурон	9,5	47,0	2,0	2,0	39	20
Которан	20,0	40,0	2,0	2,0	39	20
Анилин	8,0	46,9	2,0	2,0	48	30
3,4-Дихлоранилин	6,5	42,1	5,0	5,0	39	20
3-Трифторметиланилин	13,0	60,0	4,0	4,0	52	32

хлорирования и коагуляции изменяется также незначительно. В отличие от гербицидных мочевины при обработке хлором воды, содержащей амины, наблюдается резкое ухудшение ее качества. Так, интенсивность запаха раствора, содержащего 3-трифторметиланилин и 3,4-дихлоранилин, после хлорирования возрастает до 4 и 5 баллов и не снижается при последующей коагуляции. При наличии в пробах анилина и 3-трифторметиланилина повышается также и цветность раствора. Эти данные достаточно убедительно свидетельствуют о том, что водопроводные сооружения не предохраняют от попадания в очищенную воду арилдиметилмочевины и их метаболитов. Более того, хлорирование, используемое на водоочистных станциях для улучшения процесса коагуляции и обеззараживания воды, при обработке воды, загрязненной ароматическими аминами, может привести к дополнительному ухудшению ее качества.

5.1. ГИДРОЛИЗ МОЧЕВИНЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

При обычной температуре нейтральные водные растворы мочевины сравнительно стабильны и только под действием кислоты и щелочи при нагревании мочевина разлагается с образованием аммиака и диоксида углерода. Процесс этот рекомендован для очистки от мочевины сточных вод; он достаточно подробно изучен, особенно в рамках лабораторных исследований. В работе [92] рассмотрен щелочной гидролиз мочевины при содержании ее в растворе 1–50 г/дм³. Оптимальными условиями процесса являются молярные соотношения NaOH и (NH₂)₂CO — 1,5 : 1, температура 140–155 °C, продолжительность реакции 15–30 мин. Сточные воды, содержащие после гидролизных установок до 100–130 мг/дм³ аммиака и мочевины, могут быть при необходимости доочищены биохимическим способом [93]. Предложена интенсификация процесса гидролиза мочевины путем применения катализатора — соединений ванадия (пат. США 416299, 4220635). Реакцию проводят при температуре от 70 до 200 °C (оптимальная температура — 90–160 °C), при дозировке катализатора 0,02–1,0 % в пересчете на ванадий (оптимальное количество — 0,05–0,7 %). Степень гидролиза регулируют временем течения процесса, продолжительность которого изменяется от 10 до 360 мин.

В работе [94] приведены значения констант гидролиза мочевины в присутствии сульфата меди при 130, 140, 150 и 160 °C, соответственно равные 0,466; 0,746; 1,021 и 1,699 мин⁻¹.

Для разложения мочевины в сточных водах предложено [95] применять уреазу, используя для ее рециркуляции ультрафильтрование, в процессе которого уреазы отделяется от продуктов разложения мочевины — NH₄⁺ и CO₃²⁻. Активность уреазы в этом случае уменьшается лишь на 5 %. Следует отметить, что уреазы, являясь специфическим ферментом, способствует биохимическому распаду мочевины, но не ее производных.

В работе [96] приведен краткий обзор литературных данных по гидролизу N-замещенных мочевины, а также собственные исследования автора по их кислотному гидролизу. Отмечена недостаточная изученность процесса гидролиза, особенно в нейтральной и щелочной средах, противоречивость опубликованных литературных сведений в отношении кислотного гидролиза. Подчеркнуто, что процесс гидролиза производных мочевины существенно отличается от гидролиза амидов кислот и сложных эфиров. В частности, отмечена малая чувствительность процесса гидролиза к кислотному катализу. Установлено, что кислород является наиболее основным активным центром в этих соединениях, а при высокой кислотности раствора существуют двупротонированные формы. Предложены механизмы, описывающие гидролиз алифатических и ароматических производных мочевины.

Для получения количественных характеристик устойчивости в воде N-арил-N',N'-диметилмочевин изучена кинетика гидролиза водных растворов фенурана, диурана и которана при 18 °С в интервале pH 4–9,2 в присутствии ацетатной, фосфатной и боратной буферных смесей [97]. С целью выяснения влияния органического состава природных вод на процесс гидролиза эта реакция изучена также в условиях естественной водной среды. Кинетические кривые разложения исследуемых веществ приведены на рис. 24.

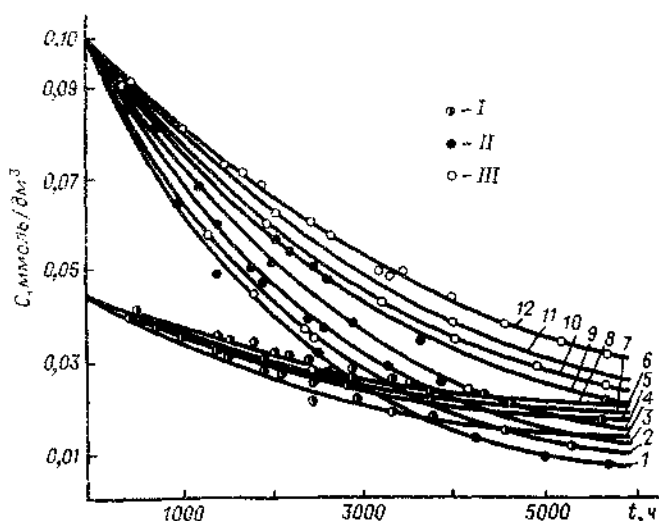


Рис. 24. Гидролиз фенурана (I), диурана (II) и которана (III) при разных pH: 1 – 3,8; 2 – 3,9; 3 – 6,8; 4 – 3,5; 5 – 9,2; 6 – 7,0; 7 – 9,0; 8 – 8,9, днепро-
вская вода; 9 – 8,8, днепроовская вода; 10 – 6,8; 11 – 9,0; 12 – 8,7, днепроовская
вода

ТАБЛИЦА 21. Константы гидролиза ($K, \cdot 10^5, \text{мин}^{-1}$) Нарил-N', N'-диметилмочевин при разных pH
(температура -18°C)

Время, мин	Фенурон				Которан				Диурон			
	3,8	6,8-7,8	9,2	8,8*	3,9	6,8	9,0	8,7*	3,5	7,0	9,0	8,9*
24400	0,79	0,56	0,45	0,52	-	0,47	0,33	-	-	-	-	0,27
43200	-	-	0,47	-	-	0,47	-	-	0,39	0,30	-	0,27
90000	0,77	-	-	0,53	0,64	-	0,34	0,37	0,41	-	0,25	-
115200	-	-	-	0,52	0,66	-	-	0,36	0,40	0,29	-	-
122400	-	0,56	0,43	-	-	0,49	0,33	0,38	0,39	-	0,25	0,26
146800	-	-	-	-	0,65	0,47	0,35	-	0,39	0,30	0,26	0,29
204400	0,79	0,57	-	0,52	-	-	0,35	-	-	0,30	-	-
273600	0,80	-	0,45	0,53	0,64	0,47	0,33	0,37	-	-	0,25	0,27
335600	0,81	0,56	0,46	-	-	-	-	0,38	-	0,29	-	0,27
360000	0,80	0,55	0,45	0,53	0,65	-	-	-	0,39	-	-	-

* Вода р. Днепр.

Полученные экспериментальные данные описываются кинетическим уравнением 1-го порядка. Численный расчет константы гидролиза показывает, что фенилзамещенные мочевины достаточно устойчивы в водных растворах (табл. 21). Период их полураспада колеблется от трех до шести месяцев. Природные органические вещества практически не влияют на скорость гидролиза. Константы скорости гидролиза (K_1) феноурина, диурина и которана сохраняют одинаковое значение только в опытах с одинаковым pH растворов и несколько увеличиваются с уменьшением pH. Отмечено также слабое полярное влияние заместителей ароматического кольца на процесс гидролиза. Очевидно, низкая скорость гидролиза N-арил-N',N'-диметилмочевины в водных растворах обусловливается большой способностью к сопряжению свободных электронных пар атомов азота с карбонильной группой, вследствие чего затрудняется атака нуклеофильного гидроксид-иона. Возможность протонирования N-арил-N',N'-диметилмочевин несколько облегчает процесс, поэтому с понижением pH раствора скорость гидролиза увеличивалась. Отрицательное влияние на предравновесное протонирование оказывают электроноакцепторные заместители ароматического кольца, причем, как показывают полученные данные, оно не сбалансировано их влиянием на нуклеофильную атаку. Устойчивость в воде N-арил-N',N'-диметилмочевин возрастает в ряду: феноурин, которан, диурин. По-видимому, появления значительных количеств ароматических аминов в воде следует ожидать не ранее трех-шести месяцев после попадания гербицидных мочевины в водоемы.

5.2. ДЕСТРУКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПЕСТИЦИДОВ – ПРОИЗВОДНЫХ АРИЛАЛКИЛМОЧЕВИН

Впервые возможность удаления из воды гербицидных мочевины с помощью окислителей на примере диурина и линурина рассмотрена в работе [29]. В качестве окислителей автором испытаны перманганат калия, хлор и озон. Установлено, что обработка нейтральных водных растворов диурина и линурина (концентрация препаратов — 2 мг/дм³) перманганатом калия (20–30 мг/дм³) в течение 60 ч не уменьшает содержания гербицидов в растворе. Замена перманганата калия хлором (1 мг/дм³, время контакта — 3 ч) приводит к уменьшению содержания диурина в растворе на 63 %. Концентрация линурина в этих же условиях практически не меняется. Обработка диурина (2,6 мг/дм³) и линурина (2,0 мг/дм³) в нейтральных водных растворах дозами озона 20–25 мг/дм³ сопровождается разложением гербицидов на 50 %. При этом характер образующихся продуктов окисления не установлен.

В работах [98–101] изучено взаимодействие окислителей — хлора и озона с гербицидами — производными N-арил-N',N'-диметилмочевины в разбавленных водных растворах при повышенных дозах реагентов в широком интервале значений pH. Эти исследования ставили своей

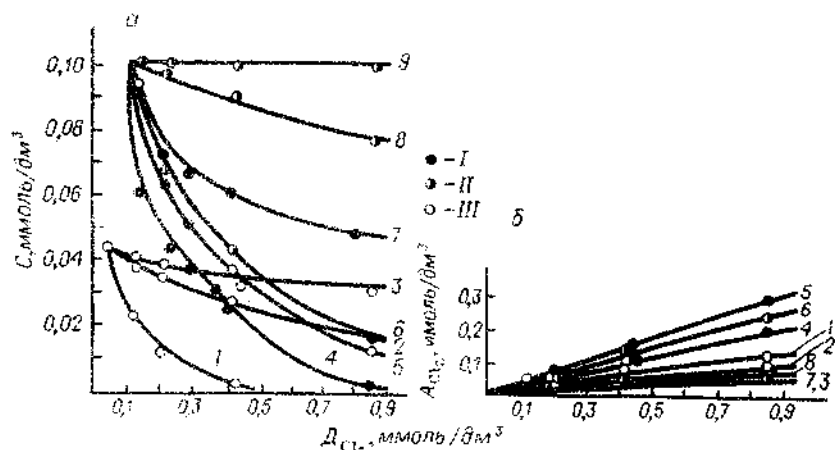


Рис. 25. Разложение фенурана (I), которана (II), диурана (III) (а) и поглощенного ими хлора (б) в зависимости от дозы введенного реагента

рН: 1,4,6 — 4,0; 2,5,8 — 9,0; 3,7,9 — 7,0

задачей выяснение принципиальной возможности использования окислителей для разрушения в воде гербицидных мочевины, определения условий проведения этих процессов и токсичности образующихся продуктов.

На рис. 25 представлены экспериментальные данные по действию активного хлора на водные растворы фенурана, диурана и которана при времени контакта 90 мин. Как видно из полученных данных, степень превращения арилдиметилмочевин в нейтральных растворах ничтожно мала, а в случае которана изменения концентрации гербицида вообще не наблюдается. Эффективнее реакция протекает в слабокислых растворах, особенно при обработке их высокими дозами хлора (рис. 25, а). Полезный расход реагента при этом не превышает 3 моль на 1 моль гербицида (рис. 25, б). При использовании малых доз хлора (молярное соотношение 1:1) изменения концентрации в растворе N-арил-N',N'-диметилмочевин и хлора в интервале рН 4—9 вообще не наблюдается. Тем не менее в этом случае, так же как и при введении повышенных доз хлора, раствор приобретает желтоватую окраску и специфический лекарственный запах. Объясняется это образованием соответствующих N-хлорпроизводных, которые идентифицированы методом ТСХ [98, 99].

В табл. 22 на примере гербицида фенурана приведен расчет материального баланса по хлору в экспериментах с эквимолекулярными количествами реагирующих веществ.

Скорость образования N-хлорпроизводных арилдиметилмочевин в водных растворах при 20 °С в зависимости от рН изучена в условиях

ТАБЛИЦА 22. Материальный баланс процесса хлорирования фенола
Исходная концентрация фенола — 0,1 ммоль/дм³.

pH	Доза введенного хлора, ммоль/дм ³	Концентрация активного хлора, ммоль/дм ³		
		свободного	связанного	разложившегося
4,0	0,100	0,019	0,076	0,004
7,0	0,110	0,075	0,017	0,009
9,0	0,099	0,055	0,030	0,005

эквимоларных количеств реагирующих веществ. Линейная зависимость, наблюдаемая в координатах „ $1/C_{\text{ост}}$ — время”, свидетельствует о 2-м порядке реакции (рис. 26). Значения констант скорости образования N-хлорпроизводных фенола, диурина и которана приведены в табл. 23. Эти данные указывают на более медленное протекание процесса в нейтральной среде по сравнению с слабокислой и щелочной.

Увеличение скорости реакции в кислой среде может быть отнесено за счет появления в растворе активных форм хлора (HOCl , Cl_2 , AsOCl) и протонированных форм арилдиметилмочевин.

В работах [98, 99] также приведены результаты кинетических исследований разложения гербицидных мочевинок под действием значительных избытков хлора. На рис. 27 представлены кинетические кривые расходования фенола, диурина и которана под действием активного хлора в интервале pH 4—10,5 при 20° в условиях 10-кратного молярного избытка окислителя. Из полулогарифмических анаморфоз этих кривых вычислены псевдомолекулярные константы скорости разло-

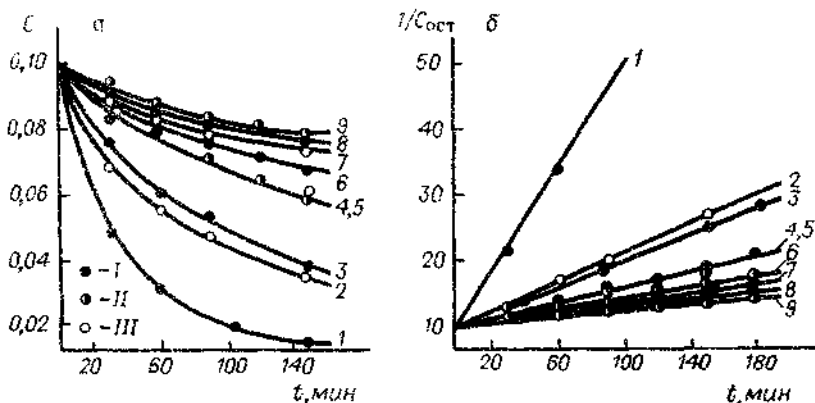


Рис. 26. Кинетические кривые образования N-хлорпроизводных фенола (I), которана (II), диурина (III) (а) и их линейные анаморфозы (б)
pH: 1, 2, 4 — 4,0; 3, 5, 6 — 9,0; 7, 8, 9 — 7,0

жения исследуемых гербицидов. Обработка полученных данных дала возможность установить порядок реакции по хлору и рассчитать средние значения констант скорости разложения фенулона, диулона и котарана под действием активного хлора (см. табл. 25). Анализ кинетических данных позволил заключить, что взаимодействие хлора с N-арил-N', N'-диметилмочевинами протекает, по-видимому, через стадию образования N-хлорсоединений и лимитируется их превращением.

Аналогичные результаты получены и при взаимодействии хлора с линуроном [N-(3,4-дихлорфенил)-N'-метокси-N'-метилмочевина] [100]. Значения константы скорости разложения линулона (20 °C) при pH 1,7; 4,0; 7,0 и 9,0 соответственно равнялись $3,3 \cdot 10^{-2}$, $7,8 \cdot 10^{-3}$, $4,8 \cdot 10^{-3}$ и $3,8 \cdot 10^{-3}$ дм³/(ммоль · мин).

Полученные данные [99, 100] позволили оценить скорость превращения гербицидных мочевины в условиях подготовки питьевой воды из поверхностных водоемисточников, характеризующихся низким содержанием исследуемых веществ (0,2–0,6 мг/дм³) и временем контакта воды с хлором, равным 5 ч. Применение хлора в доступных дозах (~5 мг/дм³) не обеспечивает глубокого их разложения. Эффективность очистки может быть повышена только за счет увеличения дозы введенного хлора или времени его контакта с обрабатываемой водой.

На основании экспериментальных данных и расчетов, выполненных с использованием значений констант скорости разложения фенулона, диулона и линулона, определены условия, обеспечивающие деструкцию гербицидов до остаточного содержания их в воде 0,1 мг/дм³ (табл. 24).

Следует указать, что количество хлора, непосредственно участвующее в реакции, не превышает 1 мг в 1 дм³. Данные табл. 24 подтверждают принципиальную возможность устранения из воды фенилзамещенных мочевины с помощью хлора. Однако необходимость применения для этого высоких его доз с последующим дехлорированием воды или увеличение времени контакта до 3 сут ограничивают возможности метода.

ТАБЛИЦА 23. Константы скорости образования ($K_{\text{ср}}$) N-хлорпроизводных гербицидов и скорости разложения аридиметилмочевины ($K'_{\text{ср}}$) под действием активного хлора в интервале pH 4,0–10,5

pH	$K_{\text{ср}} \cdot 10^2$, дм ³ /(ммоль · мин)			$K'_{\text{ср}}$, дм ³ /(ммоль · мин)		
	фенурон	диурон	котаран	фенурон	диурон	котаран
3,8–4,0	38,1	10,7	4,7	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
7,0–7,4	2,2	2,6	2,0	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	Не разложился
9,0	9,5	4,7	3,0	—	—	—
10,5	—	—	—	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$

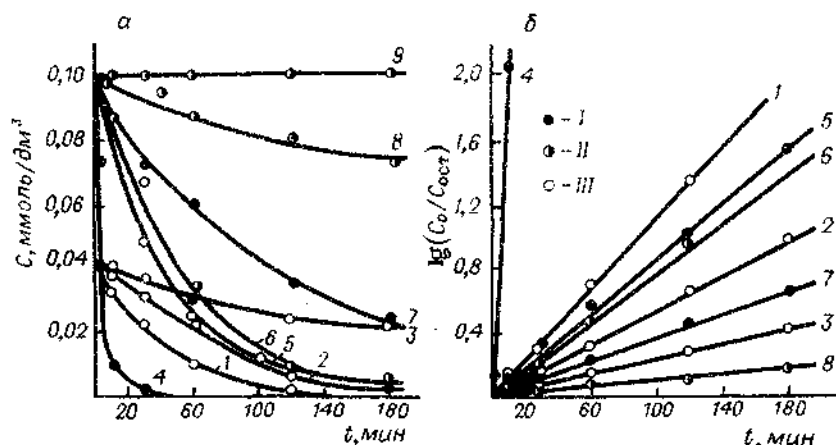


Рис. 27. Кинетические кривые (а) и их полулогарифмические анаморфозы (б) разложения фенурана (I), которана (II) и диурана (III) в условиях 10-кратного избытка хлора
рН: 1,4,6 — 4,0; 2,5,8 — 10,5; 3,7,9 — 7,0

Представляют интерес токсикологические исследования, проведенные на белых крысах с целью выяснения степени токсичности продуктов деструкции арилдиметилмочевин под действием активного хлора [101]. Опыты проводили на животных 7 групп в подостром эксперименте. Животные 1-й группы получали в течение 2 мес днепровскую воду, 2-й группы — водный раствор диурана (42 мг/л), 3-й — раствор диурана, обработанный хлором, 4-й — водный раствор которана (90 мг/л), 5-й — раствор которана, обработанный хлором, 6-й — водный раствор фенурана (100 мг/л), 7-й — раствор фенурана, обработанный хлором. Выбор указанных концентраций обуславливался растворимостью препаратов

ТАБЛИЦА 24. Условия разложения хлором N-арил-N',N'-диалкилмочевин при подготовке воды для питьевых целей

Температура 20 °С. Исходная концентрация гербицида 0,4 мг/дм³, остаточная концентрация 0,1 мг/дм³.

Препарат	Условия обработки воды	
	доза хлора, мг/дм³ (время контакта — 5 ч)	время контакта, ч (доза хлора — 5 мг/дм³)
Фенурон	35,0	36,5
Диурон	63,9	66,8
Линурон	67,6	69,7

ТАБЛИЦА 25. Активность ферментов сыворотки крови ($M \pm m$)
Активность альдолазы и холинэстеразы выражена в ммоль/(ч · дм³), актив-
ность АСТ и АЛТ — в усл. ед.

Группа животных	Ферменты			
	альдолаза	АСТ	АЛТ	холинэстераза
1	0,41 ± 0,06	47 ± 2	39 ± 1	454 ± 25
2	0,25 ± 0,01	83 ± 1	79 ± 3	424 ± 17
3	0,35 ± 0,01	63 ± 3	58 ± 2	392 ± 33
4	0,31 ± 0,06	83 ± 1	81 ± 3	406 ± 27
5	0,44 ± 0,06	64 ± 2	75 ± 3	440 ± 23
6	0,32 ± 0,01	85 ± 1	68 ± 2	410 ± 34
7	0,37 ± 0,01	62 ± 2	54 ± 3	441 ± 23

(диурона, которана), а также необходимостью введения с водой 1/100 ЛД₅₀. Воду для токсикологических исследований готовили следующим образом: после приготовления исходных растворов препаратов на воде р. Днепр ее обрабатывали 10–20-кратным молярным избытком хлора при рН 2,8–4,0 и времени контакта 90 мин. Затем подвергали коагуляции сульфатом алюминия (50 мг/дм³).

У животных исследовали активность альдолазы, аспартатаминотрансферазы (АСТ), аланинаминотрансферазы (АЛТ), а также холинэстеразы сыворотки крови. Данные опытов (табл. 25) показали, что альдолазная активность сыворотки крови у животных, которые получали воду с диуроном (2-я группа), котораном (4-я группа) и фенуроном (6-я группа), снижена по сравнению с контролем (1-я группа). Наиболее значительное снижение отмечалось у животных 2-й группы. У животных, получавших обезвреженную хлором воду (3-, 5- и 7-я группы), альдолазная активность практически не отличалась от контроля. Результаты применения этого теста позволили сделать вывод о нетоксичности продуктов деструкции аридиметилмочевин. В то же время активность АСТ свидетельствует о том, что продукты деструкции этих веществ оказывают выраженное действие на живые организмы. Известно, что повышение активности АСТ в сыворотке крови указывает на поражение паренхимы печени. У крыс, потреблявших воду, обезвреженную хлором, увеличение данного показателя было менее значительным, чем у животных, получавших воду с исходными препаратами (2-, 4- и 6-я группы), но достоверным по сравнению с контролем. Для поражения паренхимы печени характерно повышение активности и фермента АЛТ. В этом случае подтверждена та же закономерность, что и в отношении активности АСТ.

Таким образом, результаты этих тестов позволяют сделать вывод о том, что продукты деструкции аридиметилмочевин обладают токсичными свойствами, однако выраженность этих свойств у них меньше, нежели у исходных веществ. Активность холинэстеразы сыворотки

крови оказалась малочувствительным показателем для выявления влияния исходных веществ и их метаболитов, тем не менее у крыс во всех 6-ти группах активность фермента была также несколько ниже, чем в контроле.

Применение озона для деструкции мочевины в водных растворах рассмотрено в ряде работ (см., например [78, 102, 103]). Исследования [102] имели целью выяснить возможность использования озона для обработки воды плавательных бассейнов, содержащей соединения азота, в том числе и мочевины. Детальное изучение процесса озонирования мочевины проводили на растворах, приготовленных на дистиллированной воде с концентрацией 150 мг/дм^3 , что намного превышает возможное содержание ее в воде бассейнов ($\sim 20 \text{ мг/дм}^3$). Как установлено, действие озона начинается после длительного латентного периода ($\sim 80 \text{ мин}$) и сопровождается резким понижением pH раствора. Качественно установлены продукты окисления мочевины — азотная кислота и диоксид углерода. Повышение кислотности среды резко затормаживает реакцию,

и количественное разложение мочевины по схеме $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \xrightarrow{\text{O}_3} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ достигается только после многократной нейтрализации раствора в процессе его озонирования. Наблюдаемое понижение скорости реакции в кислой среде авторы связывали с протонированием молекулы мочевины.

В работе отмечено, что начало реакции существенно зависит от концентрации мочевины в растворе. Так, при 500 мг/дм^3 начало реакции наблюдается через 30 мин; при $70\text{--}80 \text{ мг/дм}^3$ — через 2–3 ч; при 50 мг/дм^3 — практически не наблюдается. Устойчивость мочевины при озонировании ее в водных растворах, естественно, отразилась на значении константы скорости окисления, равной $0,05 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [78].

В работе [102] представлены также результаты исследований по использованию в качестве катализатора окисления мочевины озоном солей меди(II). Прибавление к раствору соли меди в концентрации 500 мкг/дм^3 сопровождается исчезновением латентного периода в реакции между мочевиной и озоном.

Нами изучено влияние ряда соединений тяжелых металлов на скорость озонирования мочевины. Исследованы как растворимые, так и труднорастворимые соединения — сульфаты Ni(II) ; Cu(II) и Fe(II) ; хлорид Fe(III) ; нитраты Cr(III) и Co(II) ; оксиды Cu(II) и Hg(II) , ацетил-ацетонат меди и др. Концентрация катализатора в растворе составляет 100 мг/дм^3 при исходной концентрации мочевины 60 мг/дм^3 и скорости подачи газовой смеси $1 \text{ дм}^3/\text{мин}$. Концентрация озона в озоно-воздушной смеси — $12,2 \text{ мг/дм}^3$.

Полученные результаты показали, что озонирование в течение 1 ч не снижает концентрации мочевины в растворе. Отчетливое разложение при озонировании наблюдается только в растворах с более высоким

ее содержанием (180 мг/дм^3). После 45 мин озонирования концентрация мочевины уменьшается на $\sim 33\%$ и составляет 120 мг/дм^3 . Дальнейшая обработка озоном не приводит к ее снижению. Эти данные получены в условиях постоянного значения pH ($6,6-6,3$) на протяжении всего времени озонирования.

Поведение мочевины в процессе озонирования речной воды, содержащей 3 мг/дм^3 препарата, рассмотрено в работе [103]. Дозы и время озонирования приближались к производственным и составляли $1-5 \text{ мг/дм}^3$ по поглощенному озону и $5-10$ мин по времени обработки воды. Установлено, что разложение мочевины в этих условиях сопровождается повышением содержания в воде азота аммиака — при проведении процесса в слабокислой среде (pH 5,0), азота нитратов — в щелочной среде (pH 10,0). Вероятно, первый этап в этом процессе — гидролитический распад мочевины под влиянием фермента уреазы, а образующийся аммиак подвергается дальнейшему окислению. В этой же работе обсуждается целесообразность очистки воды от мочевины с применением активного ила. При этом показано, что предварительная обработка озоном воды перед подачей ее на биологические очистные сооружения повышает эффективность очистки от 10 до 30 % [95].

В отличие от трудно разлагающейся озоном мочевины, деструкция ее производных — фенолмочевины, диметилмочевины, арилдиметилмочевины протекает достаточно легко. Изучена [104, 105] возможность использования озона для разрушения в воде гербицидов — производных N-арил-N',N'-диметилмочевины. На рис. 28 приведены кинетические кривые снижения концентрации некоторых N-арил-N',N'-диметилмочевин в растворе под действием озона при 19°C , в интервале pH 1,5—11,0. Как видно из представленных данных, скорость окисления производных мочевины в значительной степени зависит от значения pH. Особенно медленно эти реакции протекают в кислых растворах. С повышением pH скорость взаимодействия возрастает, и в щелочных средах озонирование осуществляется достаточно быстро. Стабильность исследуемых веществ в кислой среде связана, по-видимому, с возможностью протонирования

атомов азота аминных групп. Наблюдаемое в опытах резкое увеличение скорости

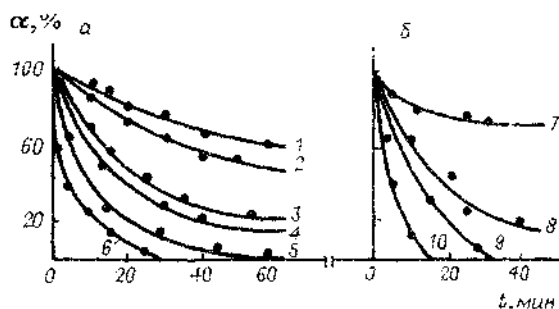
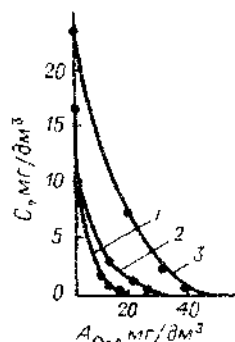


Рис. 28. Кинетические кривые разложения озоном феноурана (а) при pH 1,5 (1), 5,5 (2), 8,0 (5), 11,2 (6); которана (а) при pH 1,5 (3), 6,1 (4); диурона (б) при pH 1,5 (7), 6,1 (8), 9,2 (9), 11,2 (10)

Рис. 29. Изменение концентрации диурана (1), фенурана (2), которана (3) в зависимости от содержания поглощенного озона

pH: 1 — 10,6; 2 — 11,0; 3 — 11,1



процесса в щелочной среде обусловлено формой существования озона в этих условиях. Известно, что гидроксид-ионы катализируют распад озона с генерацией гидроксильных радикалов, являющихся одним из самых мощных окислительных агентов.

В специальной серии опытов детально изучено окисление N-арил-N', N'-диметилмочевин озонном в щелочной среде при pH 10,7–11,1. Во избежание параллельно протекающей реакции каталитического распада озона в присутствии значительных избытков щелочи $[\text{HO}^-]/[\text{A}] \gg 1$ количество прибавляемого в раствор перед озонированием гидроксида кальция рассчитывали согласно уравнению полного окисления исследуемых соединений до углекислоты (карбоната) и воды. В таких условиях взаимодействие образовавшихся гидроксильных радикалов $\text{OH}^\cdot$ с органическим веществом становится более вероятным, чем их гибель в результате рекомбинации или других актов [106]. На рис. 29 представлена зависимость концентрации в растворе диурана, фенурана и которана от содержания поглощенного озона при различных pH. Удельный расход озона, обеспечивающий полное окисление фенурана, которана и диурана, составляет в среднем 6,2; 8,9 и 6,3 моль на моль вещества. В случае линурана — 5–7 моль/моль [105]. При озонировании фенурана, которана и линурана окислитель активно расходуется и после исчезновения этих веществ в растворе, что обусловлено дальнейшим окислением первичных продуктов деструкции. При этом расход озона на моль фенурана, которана и линурана возрастает соответственно до 18, 12 и 17 моль. Степень очистки по ХПК при этом достигает 80–90 %.

Токсиколого-гигиеническая оценка метода озонирования применительно к очистке воды от гербицидов — производных арилдиметилмочевин обсуждается в работе [107]. Опыты проведены в подостром эксперименте на белых крысах. Животные 1-й группы (контрольной) получали в течение 2 мес водопроводную воду; 2-я группа — водный раствор диурана (42 мг/дм³); 3-я группа — тот же раствор, обработанный озоном; 4-я группа — водный раствор которана (90 мг/дм³); 5-я группа — тот же раствор, обработанный озоном; 6-я группа — раствор фенурана (100 мг/дм³); 7-я группа — тот же раствор, обработанный озоном. У животных определяли активность альдолазы, аланинаминотрансферазы (АЛТ), аспартатаминотрансферазы (АСТ) и холинэстеразы сыворотки крови. Данные исследований, представленные в табл. 26, показывают,

ТАБЛИЦА 26. Активность ферментов сыворотки крови ($M \pm m$)
Активность альдолазы и холинэстеразы выражена в ммоль/(ч · дм³), актив-
ность АСТ и АЛТ — в усл. ед.

Группа животных	Ферменты			
	альдолазы	АСТ	АЛТ	холинэстераза
1	0,41 ± 0,06	47 ± 2	39 ± 1	454 ± 25
2	0,25 ± 0,01	83 ± 1	79 ± 3	424 ± 17
3	0,37 ± 0,02	43 ± 3	40 ± 2	408 ± 22
4	0,31 ± 0,06	83 ± 1	81 ± 3	406 ± 27
5	0,42 ± 0,04	52 ± 3	48 ± 3	410 ± 30
6	0,32 ± 0,001	85 ± 1	68 ± 2	410 ± 23
7	0,36 ± 0,05	49 ± 2	45 ± 2	420 ± 15

что альдолазная активность сыворотки крови у животных, которые получали воду с диуроном (2-я группа), котораном (4-я группа) и фенуроном (6-я группа), ниже контроля. Наиболее значительное снижение альдолазной активности отмечено у животных 2-й группы ($p < 0,05$). Повышение активности АСТ у животных 2-, 4- и 6-й групп, получавших воду с исходными препаратами, свидетельствует о поражении паренхимы печени. У крыс, получавших воду, обезвреженную озоном, повышения активности АСТ почти не наблюдается. Такая же закономерность отмечена и в отношении АЛТ. Малочувствительным показателем для выявления влияния исходных веществ и их метаболитов на организм животных оказалась активность холинэстеразы сыворотки крови.

Таким образом, поскольку продукты деструкции гербицидов — производных арилдиметилмочевин, образующиеся в результате обработки озоном, практически нетоксичны, данный метод очистки можно использовать не только в случае сточных вод, но и природных вод. Рекомендуемые на станциях подготовки хозяйственно-питьевой воды дозы озона колеблются обычно от 4 до 8 мг/дм³. Такие дозы при времени контакта озона с водой 8–12 мин обеспечивают ее дезодорацию и обеззараживание. Загрязнение природных вод фенилзамещенными мочевидами редко превышает 0,6 мг/дм³, и необходимый для их разложения расход озона составит 1,5–2,3 мг/дм³. Следовательно, дозы озона, обычно применяющиеся в технологии водоподготовки, наряду с улучшением органолептики воды и ее обеззараживанием обеспечат также разложение арилалкилмочевин.

Возможность использования сорбентов — катионитов, активных углей, слоистых силикатов — для извлечения из воды мочевины и ее производных рассмотрена в работах [29, 108, 109]. Показано [108], что для удаления мочевины (5 г/дм³) из водных растворов могут быть применены сильнокислотные катиониты в Н⁺-форме, при этом наиболее эффективным оказался катионит КУ-2×8. Из активных углей лучшие

результаты получены при использовании углей марок СКТ и АР-3 [108]. Значительная сорбционная емкость монтмориллонита по отношению к мочевины отмечена в работе [109].

ГЛАВА 6

ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Хлорсодержащие органические соединения до недавнего времени занимали первое место среди пестицидных препаратов по масштабам производства и применения в народном хозяйстве. Согласно статистическим данным [63] за 20 лет их применения (1950–1970 гг.) на земном шаре использовано около 4,5 млн. т только 4,4'-дихлордифенилтрихлорметилметана (ДДТ). Высокая персистентность хлорорганических пестицидов и способность накапливаться в продуктах растительного и животного происхождения, возрастающая в последующих звеньях биологических цепей, привели к значительному загрязнению ими объектов окружающей среды. Содержание их в растениях или гидробионтах может быть на порядок выше, чем соответственно в почве и воде, обработанных пестицидами. При этом существенную роль играют нормы расхода пестицида и длительность обработки. Попадая в небольших количествах в организм животных, хлорорганические пестициды остаются в тканях и жире и выделяются с молоком. Эти обстоятельства послужили основанием для запрещения использования названных препаратов при обработке скота и птицы. Строго нормируется их содержание в кормах и продуктах питания.

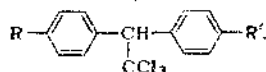
К 70-м годам наметилась тенденция существенного сокращения производства и применения препаратов первого поколения хлорорганических пестицидов и замена их менее стойкими веществами. В СССР запрещено применение ДДТ, альдрина, дильдрина, эндрина, хлордана. Тем не менее ряд хлорорганических пестицидов сохраняет свое значение и по настоящее время. Синтезируются новые препараты этого класса с улучшенными свойствами.

6.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Хлорорганические пестициды (ХОП) применяют в сельском хозяйстве в качестве активных инсектицидов, акарицидов и фумигантов в борьбе с вредителями зерновых и технических культур. Их используют также для обработки семян, фумигации почв, помещений складов и тепличных хозяйств. По химической природе пестициды этого класса представляют собой хлорпроизводные ароматических углеводородов (гексахлорбензол, ДДТ и его аналоги, метоксихлор и др.), циклопарафинов (гекса-

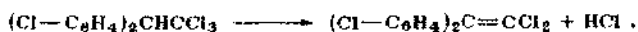
хлорциклогексан и его аналоги), терпенов (полихлоркамфен, полихлорпинен и др.). Широкое применение в сельском хозяйстве и промышленности получили полициклические инсектициды — производные би-, три- и тетрациклических углеводородов (хлордан, гентахлор, дилор, альдрин, дильдрин и др.). Большинство ХОП плохо растворимы в воде, но хорошо — в органических растворителях, в том числе жирах. Согласно гигиенической классификации их относят к стойким и очень стойким пестицидам. Устойчивость хлорорганических соединений в объектах окружающей среды и биологических средах является следствием их химической инертности и стойкости к микробиологическому разрушению.

В связи с запрещением ДДТ большое внимание уделено изучению химических и пестицидных свойств аналогов и гомологов этого препарата с целью изыскания достаточно эффективных, но менее устойчивых пестицидов среди соединений общей формулы

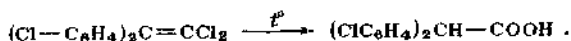


Свойства их определяются наличием в молекулах ароматических колец трихлорметильной группы, а также характером заместителей R и R' в ароматических кольцах. Показано [14], что замена атома хлора на водород или оксигруппу, а также карбоксильную или нитрогруппы существенно снижает инсектицидную активность, а введение метоксильной или метильной групп, не изменяя пестицидных свойств препаратов, понижает их токсичность для теплокровных животных. Уменьшение числа атомов хлора в хлорметильной группе приводит к понижению биологической активности, как в отношении насекомых, так и теплокровных животных.

Из большого числа изученных аналогов ДДТ практическое применение нашли немногие, в их числе метоксихлор (4,4'-диметоксидифенилтрихлорметилметан), ДДЦ (4,4'-дихлордифенилдихлорметилметан), кельтан (4,4'-дихлордифенилтрихлорметилкарбинол). Характерной реакцией этой группы веществ является дегидрохлорирование. На примере ДДТ показано, что этот процесс происходит при термической обработке при 120–195 °С, а также на первой стадии его гидролиза в водных средах:



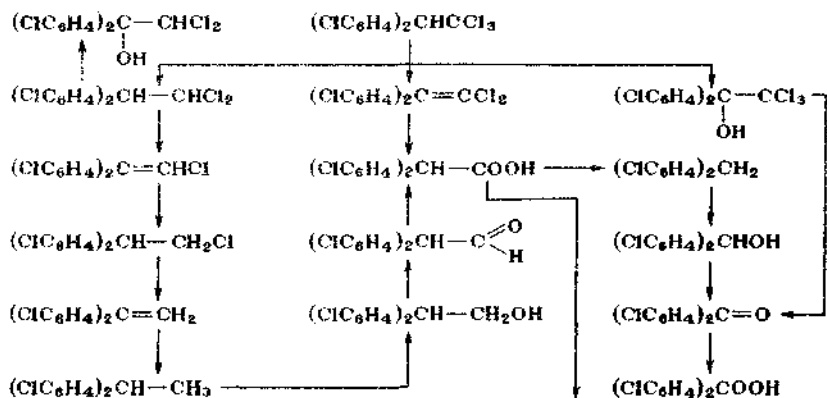
Образующееся соединение 2,2-дихлор(4,4'-дихлорфенил)этилен (ДДЕ) пестицидными свойствами не обладает. Реакция гидролиза ускоряется под действием щелочных реагентов, а также при нагревании реакционной смеси. Следует отметить, что ДДЕ при более высокой температуре переходит далее в 4,4'-дихлордифенилуксусную кислоту:



Дегидрохлорирование некоторых аналогов ДДТ, например, метокси-хлора, протекает значительно медленнее, чем ДДТ, что видно из сравнения констант скорости этих реакций, равных при 40,1 °C соответственно $0,97 \cdot 10^{-3}$ и $1,86 \cdot 10^{-1}$ [14].

Метаболизм хлорированных ароматических углеводородов во внешней среде и различных биологических средах протекает по восстановительному и дегидрохлоридному механизмам [63]. Общеизвестен ряд возможных путей метаболизма ДДТ в живых организмах [110]: окисление до ДДА (дихлордифенилуксусная кислота); дегидрохлорирование до ДДЕ; восстановительное дехлорирование до ДДД.

В целом превращение ДДТ может быть представлено следующей схемой [63]:

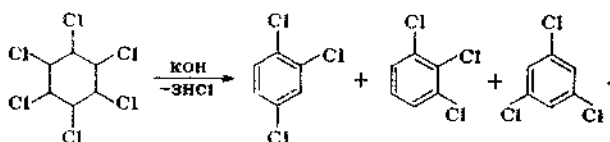


Все перечисленные соединения обладают значительно меньшей токсичностью, чем ДДТ, поэтому метаболизм, в какой-то степени, можно рассматривать как детоксикацию.

Разложение аналогов ДДТ, содержащих в ароматическом ядре вместо атомов хлора алкильные, алкоксильные и сульфидные группы, протекает несколько иначе. Наряду с направлениями, характерными для метаболизма ДДТ, происходят и другие превращения: сульфидная сера окисляется до сульфонов и далее расщепляется с образованием сульфокислот; алкильные радикалы относительно быстро окисляются до карбоновых кислот; наблюдается гидроксилирование ароматического кольца. Во всех случаях образуются гидрофильные соединения, которые легко выводятся из организма животных и не накапливаются в объектах окружающей среды.

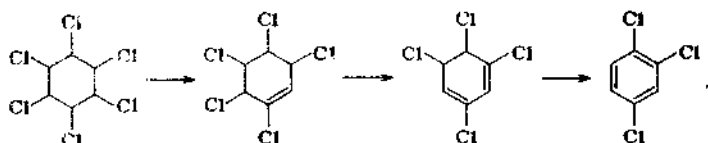
Реакция дегидрохлорирования свойственна также и другой группе хлорорганических соединений, например продуктам хлорирования циклопарафинов, к которым относится гексахлорциклогексан ГХЦГ).

При взаимодействии с едкими щелочами в спиртовом растворе при нагревании водных растворов ГХЦГ превращается в трихлорбензолы [14]:



Главным продуктом реакции является 1,2,4-трихлорбензол (7:95 %). Наряду с ним образуются 1,2,3-трихлорбензол (3–20 %) и 1,2-трихлорбензол (0–17,6 %). Отщепление хлороводорода происходит также при взаимодействии с известью, аммиаком и аминами. Разложению ГХЦГ способствует повышение температуры (250–350 °С) и присутствие некоторых веществ (хлора, солей алюминия и железа), способных инициировать эту реакцию. Под действием избытка хлора кроме трихлорбензола образуются продукты его хлорирования, в частности гексахлорбензол.

Дегидрохлорирование ГХЦГ протекает и в объектах окружающей среды, и в биологических средах. Первым продуктом метаболизма гексахлорана во всех случаях является пентахлорциклогексен, переходящий затем в трихлорбензол:



Под влиянием микроорганизмов ГХЦГ превращается в фенолы, которые в почве подвергаются полной деструкции. В организме насекомых ГХЦГ и продукты его метаболизма взаимодействуют с сульфгидрильными группами аминокислот, конечными продуктами этих реакций являются тиофенолы.

При действии едких щелочей и УФ-излучения на полихлортерпены легко отщепляется часть хлора в виде хлороводорода. Этот процесс протекает также и при длительном хранении пестицидов, поэтому для стабилизации препаратов в них вводят добавки, связывающие хлороводород. Устойчивость этих соединений к действию УФ-излучения, нагреванию и pH среды изучена [111] на примере полихлорпинена (ПХП) и полихлоркамфена (ПХК).

Константы скорости реакций (K) разложения ПХП и ПХК рассчитывали по уравнению реакций 1-го порядка; их значения в зависимости от действия различных факторов приведены ниже:

Фактор	$K_{ПХП}, c^{-1}$	$K_{ПХК}, c^{-1}$
УФ-излучение	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Температура, °C		
35	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
85	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$
140	$5,2 \cdot 10^{-4}$	—
pH среды:		
1,0	$1,8 \cdot 10^{-8}$	—
7,2	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
11,0	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$

Как следует из этих данных, ПХП и ПХК довольно устойчивы в интервале pH 1,0–11,0, хотя в сильнощелочной среде разлагаются несколько быстрее. Не оказывает существенного влияния на скорость разложения пестицидов и повышение температуры.

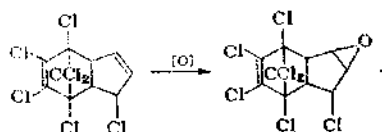
К фотохимическому разложению ХОП более устойчивы, чем пестициды других классов. Так из 36 исследованных препаратов [112] скорость распада уменьшалась в следующем ряду: фосфорорганические соединения, производные карбаминных кислот, триазины, хлорорганические соединения, перетриды.

К числу наиболее инертных представителей ХОП относится производное полихлорбензола, в частности гексахлорбензол. В обычных условиях он не взаимодействует ни с водой, ни со щелочами. Однако при нагревании до 130–200 °C гексахлорбензол вступает в реакцию со щелочью, образуя соответствующие пентахлорфеноляты:



Из большого числа хлорпроизводных циклических углеводородов в Советском Союзе разрешено к применению лишь несколько препаратов — гептахлор, днюр, тиодан. Эта группа хлорорганических соединений отличается высокой стабильностью к действию воды и щелочей. Под влиянием света и микроорганизмов гептахлор способен отщеплять один атом хлора с заменой его на водород или оксигруппу с образованием продуктов реакции менее токсичных для млекопитающих, чем исходный препарат.

Первым метаболитом гептахлора при его окислении в объектах окружающей среды и организме животных является соответствующий эпоксид:



Для всех видов организмов это соединение токсичнее, чем сам гептахлор.

Попавшая в водоем, ХОП ухудшают органолептические показатели воды и придают ей токсичность. Предельно допустимые концентрации их колеблются в пределах 0,02–0,1 мг/дм³.

6.2. ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Информация о взаимодействии хлорорганических соединений с окислителями в водных средах весьма ограничена. Наибольший интерес, на наш взгляд, представляют исследования [28, 29, 113], которые выполнены в лабораторных условиях с целью выяснения возможности использования окислителей для удаления ХОП в процессе подготовки питьевой воды. Опыты проводили в нейтральных водных растворах. Дозы окислителей — KMnO_4 , Cl_2 , O_3 — были близкими к количествам, применяемым обычно на водопроводных станциях для обеззараживания и дезодорации воды (0,5–5 мг/дм³). Из всех изученных персистентных ХОП (1,2,4,5-тетрахлорбензол, гексахлорбензол, ДДТ, ДДЦ, метоксихлор, гексахлоран, линдан, гептахлор, альдрин, дильдрин, тиодан и др.) практически только один препарат альдрин взаимодействовал со всеми применяемыми в работе окислителями.

При озонировании водных растворов альдрина он превращается частично в эпоксид альдрина (дильдрин), значительно более токсичный, чем альдрин [113]. Аналогично ведет себя и гептахлор. Он количественно реагирует с озоном. При этом в продуктах реакции идентифицирован гептахлорэпоксид, токсичность которого также значительно превышает токсичность исходного препарата. Кроме того, отмечено присутствие в растворе целого ряда соединений, структура и токсичность которых большей частью остались неизвестными [113]. Эти результаты имеют важное значение для практики водоподготовки, так как свидетельствуют не о глубоком разрушении соединений, а о превращении их в более токсичные продукты или в соединения с невыясненной токсичностью.

В противоположность альдрину и гептахлору такие соединения, как тетрахлорбензол, ГХЦГ, линдан, телодрин, гептахлорэпоксид, тиодан, дильдрин, метоксихлор, под действием малых доз озона не разрушаются. Разрушение дильдрина и ДДТ соответственно на 50 и 76 % обеспечивается при дозе озона до 36 мг/дм³ [28]. Однако в условиях, которые имеют место при подготовке воды (температура 10 °С, концентрация озона в газовой смеси ~ 4 мг/дм³), ДДТ практически не окисляется [113]. Очистка воды от ГХЦГ (5 мг/дм³) достигает 90 % только при дозах озона, превышающих 200 мг/дм³ [114].

В работе [113] высказано предположение, что такая инертность ХОП к окислению озоном обусловлена электроотрицательностью атомов хлора и уменьшением, вследствие этого, электронной плотности арома-

тического кольца. Аналогичное влияние на реакцию с озоном оказывают и другие электроотрицательные заместители бензольного кольца.

Имеются указания [29], что перманганат калия (доза 5 мг/дм³) относительно легко взаимодействует с альдрином (29 мкг/дм³), с тиаданом (39,9 мкг/дм³), гептахлором (15,9 мкг/дм³). С линданом (21,1 мкг/дм³), ДДТ (29,5 мкг/дм³), метоксиклором (71,0 мкг/дм³), ДДД (50,0 мкг/дм³), гексахлорбензолом (22,4 мкг/дм³) перманганат калия реагирует очень медленно. Концентрация этих препаратов в растворе после 1-часового контакта с окислителем уменьшается соответственно на 11; 25; 15,5; 19 и 21 %. Тетрахлорбензол (65,0 мкг/дм³), дильдрин (38,4 мкг/дм³) и гептахлорэпоксид (21,4 мкг/дм³) в аналогичных условиях с перманганатом калия вообще не взаимодействуют.

Из всех исследованных ХОП активный хлор реагирует лишь с альдрином. Образовавшиеся при этом три метаболита не идентифицированы. Отмечено [114], что заметная реакция между гексахлораном (5 мг/дм³) и хлором протекает только при длительном контакте и дозах введенного хлора от 15 до 35,5 мг/дм³ [молярное соотношение примерно (12–29) : 1]. При этом максимальная затрата хлора составляет 3 моль на 1 моль ГХЦГ. Возможно, что в этом случае процесс сопровождается образованием полихлоргексана. Образование новых хлорорганических соединений качественно подтверждается появлением соответствующих пиков на хроматограммах.

При низких дозах введенного хлора (5–10 мг/дм³), а также в присутствии веществ, относительно легко взаимодействующих с хлором, каковыми являются природные органические вещества речной воды, гексахлоран не взаимодействует с хлором. Некоторое уменьшение концентрации пестицида, наблюдавшееся в этих опытах, можно объяснить, по-видимому, его дегидрохлорированием, каталитически ускоряющимся хлором и солями металлов, содержащимися в речной воде. Конечным продуктом реакции является, вероятно, трихлорбензол [14]. Вещества, образование которых возможно в результате хлорирования ГХЦГ — трихлорбензол и полихлорциклогексан, являются органолептически активными и должны быть удалены из воды другими методами, например с помощью активных углей.

Таким образом, из ХОП лишь альдрин и гептахлор, содержащие незамещенную двойную связь, достаточно легко реагируют с окислителями. При этом не исключена возможность образования высокотоксичных эпоксидов, что делает недопустимым применение окислителей для очистки природных вод от этих соединений.

Исследована возможность разрушения фотохимическим способом ряда хлорорганических соединений, в том числе и пестицидов — пентахлорфенола (ПХФ), гептахлора, альдрина, линдана и гексахлорбензола. Опыты проводили в статических и динамических условиях, а также в присутствии пероксида водорода. Добавление H_2O_2 способствовало

ускорению фотохимического распада высокомолекулярных хлорорганических соединений [115].

6.3. АДсорбция хлорорганических пестицидов

В специальной литературе опубликованы работы, в которых обсуждается эффективность обезвреживания ХОП традиционными методами водоподготовки и возможность интенсификации этих процессов путем модификации существующих или применения дополнительных методов, выполнимых в практических условиях.

Экспериментальная проверка барьерной функции водопроводных сооружений по отношению к наиболее распространенным представителям хлорорганических соединений — ДДТ, ГХЦГ, гептахлору, ПХК и др. — показала, что обычные приемы обработки воды (коагуляция, отстаивание, фильтрование, хлорирование) и применяемые при этом дозы реагентов малоэффективны, а барьерная роль водоочистных сооружений ограничена [116, 117]. В общепринятых условиях степень очистки воды от ГХЦГ составляет более 25–30 %, от ДДТ — 75–80 %. Удаление микрочислеств этих веществ до норм ПДК еще менее эффективно и не превышает для ГХЦГ — 10 %, а для ДДТ — 65–70 % [117]. Неравноценна и эффективность различных этапов очистки. Максимальная дезактивация воды, содержащей ХОП, достигается путем обработки ее коагулянтот. При этом имеет значение растворимость препарата и дозы вводимых реагентов. Выявлена обратная зависимость между растворимостью пестицида и эффективностью его удаления [29]. Наименее растворимый препарат ДДТ удаляется из воды сульфатот алюминия на 97–98 %. В тех же условиях степень удаления дильдрина составляет 55 %, альдрина — 35 %, гексахлорана — 10 % [28].

В работе [29] кроме анализа литературных сведений по применению коагулянтот для удаления из воды пестицидов, в том числе и хлорорганических, приведены результаты собственных исследований автора, показавшие, что такие пестициды, как тетрахлорбензол, гексахлорбензол, ГХЦГ, линдан, гептахлор, альдрин, телодрин, гептахлорэпоксид, не могут быть полностью удалены из водных растворов при использовании в качестве единственного метода обработки процесса коагуляции. Влияние дозы коагулянта $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ на степень удаления ГХЦГ и ДДТ исследовано в работе [116]. При этом установлено, что в случае ГХЦГ ($0,1 \text{ мг/дм}^3$) дозы в пределах 5–25 мг/дм^3 мало эффективны. Содержание пестицида снижается на 25–30 % при дозе коагулянта свыше 25 мг/дм^3 и на 50–60 % при дозах от 50 до 150 мг/дм^3 , ДДТ (2 мг/дм^3) при таких дозах удаляется на 80–95 %.

Повышение рН воды до 7,4 и введение флокулянта (полиакриламида) увеличивает степень очистки от хлорорганических соединений до 75–99 % [116].

Эффективность процессов коагуляции, фильтрования и хлорирования по отношению к ДДТ, ГХЦГ и ПХК проверяли в лабораторных условиях и другие авторы [2]. Так, обработка воды оптимальной дозой коагулянта, равной 150 мг/дм^3 , и последующее фильтрование ее через песчаный фильтр со скоростью $1,15\text{--}1,35 \text{ м/ч}$ позволили снизить содержание ДДТ, ГХЦГ и ПХК соответственно на 94,5; 96 и 100 %. Такой же высокий эффект очистки достигается и при использовании смешанного коагулянта, содержащего равные количества (40 мг/дм^3) сульфата алюминия и железа (III). Хлорирование воды на заключительном этапе очистки, по данным [2], полностью освобождает воду от ДДТ и ПХК.

В работе [118] рассмотрена очистка воды от ХОП с помощью таких реагентов, как оксид кальция, карбонат кальция, хлорная известь. Последние кроме прямого назначения — подщелачивания и окисления — выполняли функцию коагулянтов — замутнителей, способствующих удалению пестицидов, находящихся в воде во взвешенном состоянии. Объектами изучения являлись ДДТ, кельтан, ПХП, гексахлоран. Для приготовления модельных растворов применяли технические препараты, которые предварительно, перед разбавлением водопроводной водой, растворялись в небольшом объеме спирта. Нерастворившиеся пестициды удаляли фильтрованием, а фильтрат, содержащий устойчивые взвеси, использовали для опытов. Концентрация пестицидов в растворе составляла $2\text{--}5 \text{ мг/дм}^3$, рН $8,5\text{--}9,5$.

Как видно из рис. 30, при увеличении дозы реагентов степень удаления пестицидов сначала возрастает резко, затем этот процесс замедляется. Дозы, соответствующие стабилизации эффекта очистки, колеблются от 50 до 200 мг/дм^3 . Сопоставление степени удаления пестицидов азными реагентами при одинаковой дозе их, равной 100 мг/дм^3 , показало, что оксид кальция и хлорная известь по эффективности мало отличаются от солей железа (III) и алюминия. При использовании карбоната кальция степень удаления пестицидов оказалась заметно ниже. Однако и в этом случае избыток реагента ($200\text{--}300 \text{ мг/дм}^3$) обеспечивает очистку воды на 40–80 %. Таким образом, оксид кальция, хлорную известь и карбонат кальция в щелочных средах можно применять в качестве самостоятельных коагулирующих реагентов для очистки воды от находящихся во взвешенном состоянии ХОП [118].

Наиболее действенным способом очистки воды от пестицидов этого класса является адсорбция активированным (активным) углем. Сорбцию пестицидов на активном угле и последующее их концентрирование помощью растворителей часто используют для аналитического определения пестицидов и их идентификации. В работе [41] установлено, что адсорбция на активном угле в динамических условиях (скорость подачи раствора 130 мл/мин) группы ХОП обеспечила снижение содержания каждого препарата от $2 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-5} мг/дм^3 . Для таких пестицидов, как метоксиклор, линдан, эндрин, дильдрин, гептахлорэпоксид,

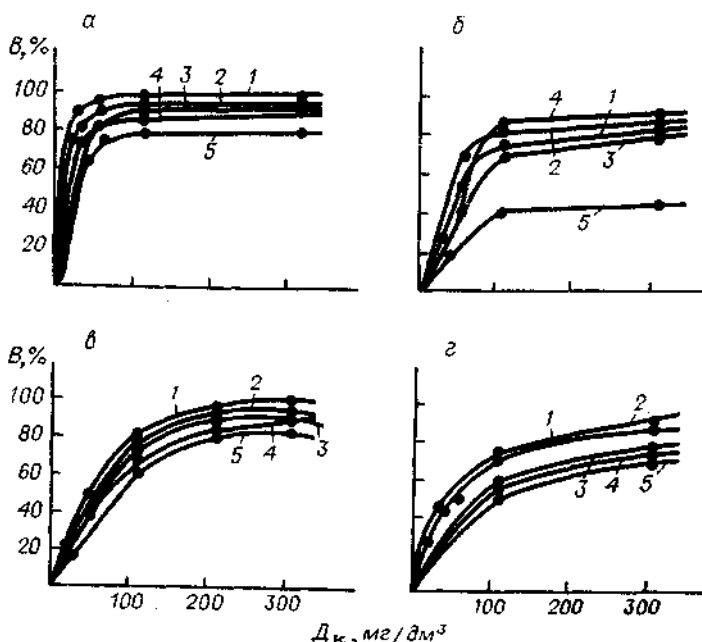


Рис. 30. Зависимость степени разложения (B) ДДТ (a), кельтана ($б$), ПХП ($в$) и ГХЦГ ($г$) от дозы (D_k) коагулянта:

1 — сульфат алюминия; 2 — сульфат железа; 3 — гидроксид кальция; 4 — хлорная известь; 5 — карбонат кальция

адсорбции с последующей десорбцией хлороформом является эффективным методом их выделения и измерения.

В случае ДДТ, хлордана и тиодана адсорбцию в этих целях можно использовать только частично. Для гептахлора и альдрина этот процесс вообще неприемлем.

Использование активного угля для дезодорации воды, загрязненной ХОП, рассмотрено в работе [119]. Установлено, что дозы угля 2,5 и 10 мг/дм³ обеспечивают снижение запаха растворов ДДТ (5 мг/дм³), ГХЦГ (20 мг/дм³) и хлордана (50 мг/дм³) соответственно на 94,3; 91,4 и 97,2 %.

В работе [28] приведены изотермы адсорбции некоторых ХОП на активном угле и его расход для удаления эндрина, дильдрина и линдана из растворов, приготовленных на дистиллированной и речной воде. Из данных табл. 27 видно, что для понижения в речной воде концентрации пестицидов от 10 до 1,0 или 0,1 мкг/дм³ необходимо затратить угля значительно больше, чем в случае дистиллированной. Обусловлено это дополнительной адсорбцией присутствующих в речной воде природных органических веществ.

Изучена [120] адсорбция гексахлорана в статических условиях на порошкообразных активных углях марок КАД_{колдн}, БАУ и ОУ-А_{шел}. Выпуклая форма изотерм адсорбции при малых равновесных концентрациях указывает на возможность применения всех испытанных углей для удаления инсектицида из разбавленных водных растворов. Однако адсорбционная активность углей не одинакова, что видно из сопоставления значений удельной адсорбции (равновесная концентрация пестицида — $0,71 \cdot 10^{-4}$ ммоль/дм³):

Марка угля	ОУ-А _{шел}	БАУ	КАД _{колдн}
Удельная адсорбция, ммоль/дм ³	0,33	0,03	0,06

Наиболее эффективен уголь ОУ-А_{шел}, необходимая доза которого для снижения концентрации ГХЦГ от 0,5 до 0,02 мг/дм³ (ПДК) составляет 5 мг/дм³. Таким образом, количество угля, требующееся для удаления ГХЦГ, не превышает расхода углей, используемых в процессе подготовки воды для удаления привкусов и запахов естественного происхождения.

Адсорбция коллоидных водных растворов ДДТ углем марки КАД при 16 °С исследована в работе [121]. Экспериментально полученная изотерма адсорбции описывается уравнением Ленгмюра, графически определена адсорбционная емкость угля, равная 8,1 мг/г (0,0266 ммоль/г). Несмотря на то, что значение максимальной адсорбции оказалось очень малым, применение угля для очистки вод, содержащих ДДТ на уровне его растворимости, вполне возможно.

Адсорбционный метод с помощью активных углей предложен для очистки сточных вод производства инсектицидных препаратов [122]. В работе исследованы гранулированные активные угли различных марок — АГ-3, АГ-5, КАД_{колдн}, БАУ. Сравнение изотерм адсорбции ДДТ,

ТАБЛИЦА 27. Расход угля для удаления некоторых хлорорганических пестицидов из воды

Пестицид	Расход угля (в мг/дм ³) при понижении концентрации (в мкг/дм ³)			
	от 10 до 1,0	от 10 до 0,1	от 1 до 0,1	от 1 до 0,05
Эндрин	1,8	14,0	1,3	2,5
	11,0	126,0	11,0	23,0
Дильдрин	3,0	12,0	1,1	1,7
	18,0	85,0	7,0	12,0
Индан	2,0	12,0	1,1	2,0
	29,0	70,0	6,0	9,0

Примечание. В числителе — расход угля при адсорбции из растворов, приготовленных на дистиллированной воде, в знаменателе — то же, из речной воды.

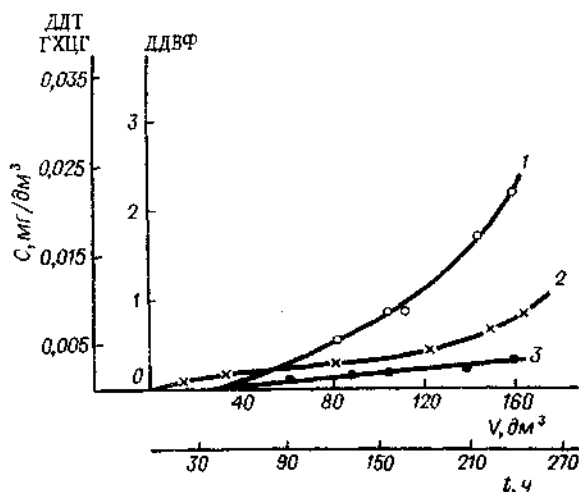


Рис. 31. Выходные кривые динамики адсорбции на угле АГ-3 загрязнений сточных вод производства препарата „Прима-71“:
1 — ГХЦГ; 2 — ДДВФ; 3 — ДДТ

ГХЦГ, ДДВФ на угле одной марки показало, что эффективность адсорбции на всех изученных углях уменьшается в ряду: ДДТ > ГХЦГ > ДДВФ. Согласно полученным данным наилучшим адсорбентом для очистки сточных вод от инсектицидов

является активный уголь марки АГ-3. На рис. 31 представлены выходные кривые динамики адсорбции ДДТ, ГХЦГ и ДДВФ из сточной воды производства препарата „Прима-71“ с суммарной концентрацией загрязнений 48 мг/дм^3 при высоте слоя угля 25 см. Из рисунка видно, что ПДК в фильтрате раньше других достигается для ГХЦГ ($0,02 \text{ мг/дм}^3$), концентрация ДДТ при этом в 40–50 раз, а ДДВФ — в 1,5–2 раза меньше их ПДК ($0,1$ и 1 мг/дм^3 соответственно). Наблюдаемый порядок проскока инсектицидов в фильтрат сохраняется независимо от общей концентрации загрязнений в сточной воде, а также от скорости фильтрования и высоты слоя адсорбента. Этот порядок согласуется с полученными авторами в статических условиях данными по эффективности адсорбции загрязнений из сточных вод с учетом значения ПДК каждого из инсектицидов. На основе полученных данных разработана безотходная эффективная технология очистки сточных вод от высокотоксичных инсектицидов [122].

ГЛАВА 7

АРИЛОКСИАЛКИЛКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

7.1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕСТИЦИДОВ – ПРОИЗВОДНЫХ АРИЛОКСИАЛКИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Широко используют в качестве гербицидов, альгицидов и регуляторов роста растений арилоксиалкилкарбонové кислоты (ААКК), среди которых большое распространение получили такие препараты, как

2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) и ее производные, 2,4-дихлорфеноксипропионовая кислота (2,4-ДП) и ее производные, 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота (2М-4Х), 2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота (2,4,5-Т) и ее производные и др.

Изучена их физиологическая активность и установлена взаимосвязь между строением кислот и их пестицидной активностью [14]. Отмечено резкое повышение физиологической активности феноксиуксусной кислоты при введении в ее молекулу атомов галогена, положение которых оказывает существенное влияние на этот показатель.

Введение в ароматическое кольцо феноксиуксусной кислоты алкильного радикала лишь незначительно повышает ее активность. Нитро-, amino-, ациламино- и сульфопроизводные феноксиуксусной кислоты обладают малой физиологической активностью. Наличие галогена в метиленовой группе 2,4-Д также снижает физиологическую активность кислоты. Уступают по своей активности и нафтоксиуксусные кислоты, при этом следует отметить, что введение в нафталиновое кольцо атома галогена снижает активность соединения.

Многие промышленные препараты гербицидов представляют собой не свободные ААКК, а их соли (с металлами или аминами) или эфиры. Последние являются более сильными гербицидами, чем соответствующие свободные кислоты и их соли. Из большого числа эфиров 2,4-Д практическое применение нашли этиловый, бутиловый, амиловый, гептиловый, октиловый, полипропилен- и полиэтиленгликолевые и др.

Активность солей арилоксиуксусных кислот с органическими основаниями в 1,2–1,7 раза выше активности солей этих кислот с щелочными металлами. Феноксиуксусные кислоты – кристаллические вещества белого цвета, без запаха. Растворимость важнейших феноксиалкилкарбоновых кислот находится в пределах 30–600 мг/дм³ [123]. Блокирование свободной карбоксильной группы путем образования эфира значительно снижает растворимость препарата в воде. Так, метиловые эфиры 2,4-Д и 2,4,5-Т примерно в 50–100 раз труднее растворимы, чем соответствующие кислоты. Увеличение числа атомов углерода в спиртовом остатке уменьшает растворимость вещества.

ААКК относятся к слабым кислотам, константы их диссоциации находятся в пределах $(5,2–25) \cdot 10^{-4}$. Значение констант диссоциации возрастает при переходе от феноксиалкилкарбоновых кислот к галогенфеноксиалкилкарбоновым кислотам, особенно при введении в фенильную группу атомов фтора и хлора. Свойства ААКК определяются их ароматическим характером, наличием в молекулах карбоксильной и эфирной групп.

Гидролиз простой эфирной связи протекает лишь при повышенной температуре в сильно кислой или щелочной средах. Эта реакция проходит тем легче, чем более кислотными свойствами обладает фенол, получающийся при гидролизе. В нейтральных водных раство-

рах ААКК достаточно устойчивы и могут сохраняться без изменений длительное время.

Под действием солнечного света в водных растворах протекает фотохимическое разложение арилокснукусных кислот [33, 46, 63]. Первичная фотолитическая реакция состоит либо в расщеплении эфирной связи с образованием 2,4-дихлорфенола (при облучении 2,4-Д), либо в последовательном замещении атомов хлора в кольце на оксигруппы, при этом вначале образуются 2-хлор-4-оксифеноксикусная и 4-хлор-2-оксифеноксикусная кислоты. Фотолитиз протекает за счет осуществления этих главных реакций, которые и приводят к образованию оксигидрохинона. Водные растворы последнего неустойчивы на воздухе и быстро подвергаются окислению в полимер, напоминающий по свойствам гуминовые кислоты [46].

Более стабильными веществами в отношении фотолитиза являются 2М-4Х и 2,4,5-Т [63]. В работе [33] рассмотрены вопросы фотолитиза пестицидов разных классов, в том числе и 2,4,5-Т. Указано, что фоторазложение последнего в воде также происходит с разрывом эфирной связи и последующей заменой в образовавшемся 2,4,5-трихлорфеноле атома хлора на водород или оксигруппу.

Преобразованиям ААКК в почве, их подвижности в различных ее слоях в зависимости от времени года, климатических условий и других факторов посвящено большое число работ. Обнаружено, что 99–96 % неразложившихся гербицидов — 2,4-Д и 2,4,5-Т остается на глубине 0–10 см почвы после двух-трех месяцев зимы и только 0,14–1,65 % 2,4-Д и 0,33–3,7 % 2,4,5-Т достигают глубины 30 см [124].

Начальной стадией при попадании гербицидов этого класса в почву является сорбция их почвенными коллоидами. Этот процесс сопровождается уменьшением гербицидной активности кислот. Затем, под действием почвенных микроорганизмов осуществляется их разложение, протекающее с полной деструкцией молекулы. Предполагаются два пути метаболизма феноксикусных кислот в почве: через образование оксипроизводных соответствующих кислот или путем образования дихлорфенолов.

Устойчивость ААКК к разложению микроорганизмами связана с положением заместителя в ароматическом кольце [46]. Наличие атома хлора в *пара*-положении делает молекулу более лабильной, в *орто*-положении усиливается стабильность препарата (2-хлорфеноксикусная кислота не разлагается в почве в течение года). Отмечена высокая степень устойчивости феноксикусной кислоты, содержащей атом хлора в *мета*-положении. К увеличению персистентности приводит также замена атома хлора на метильную группу. Такие гербициды отнесены к ряду персистентных препаратов.

Широко используемые гербициды ряда феноксиалкилкарбоновых кислот, например 2,4-Д, 2М-4Х, 2,4-ДМ, 2М-4ХМ, легко раз-

лагаются в почве, но в то же время 2,4,5-Т и 2,4,5-ТМ весьма устойчивы.

Наряду с разложением в почве под воздействием микроорганизмов может происходить также испарение препаратов, имеющих довольно значительное давление паров.

Достаточно подробно исследовано превращение 2,4-Д и ее аналогов и гомологов в различных видах растений [46]. Способность растений разлагать гербициды — производные феноксиуксусной кислоты известны с 1950 г. Предполагаются следующие основные пути метаболизма ААКК в растениях: реакции разложения по механизму β -окисления, затрагивающие остаток кислоты в боковой цепи; введение окситрупины в ароматическое кольцо; образование двойных соединений с компонентами растений (метаболитами типа глюкозы или аспарагиновой кислоты). Однако деструкция ароматического кольца установлена только для почвенных микроорганизмов.

Большинство гербицидов группы ААКК среднетоксичны, их LD_{50} для крыс находится в пределах от 375 до 100 мг/кг. Действие этих пестицидов на качество воды проявляется главным образом в ухудшении ее вкуса и запаха, связанных с присутствием в товарных препаратах примесей фенолов. Предельно допустимые концентрации ААКК составляют до 1 мг/дм³.

Известны многочисленные указания на присутствие феноксиалкилкарбоновых кислот и их эфиров в поверхностных водоисточниках и в сточных водах. При этом биологическая активность гербицида сохраняется в течение нескольких месяцев. Первым этапом в цепи превращений претерпеваемых в воде сложными эфирами, является их гидролитическое расщепление.

В работе [123] достаточно подробно рассмотрен гидролиз сложных эфиров 2,4-Д и 2,4,5-Т в зависимости от температуры, значения pH, стерических и других факторов. Установлено, что скорость гидролиза описывается уравнением реакции 1-го порядка; периоды полуразложения исследуемых препаратов приведены в табл. 28.

Как видно из данных табл. 28, стабильность сложных эфиров уменьшается с повышением длины цепи и ее разветвления, при этом эфиры 2,4,5-Т располагаются в ряд: метиловый < бутиловый < изобутиловый < амиловый < 3-метилбутиловый.

Основными факторами, влияющими на скорость гидролиза, являются значение pH и температура. С уменьшением pH от 8,4 до 7,4 скорость реакции резко падает. Эта тенденция сохраняется и в кислой области, исходя из чего авторы [123] делают заключение о меньшей действенности кислотного катализа по сравнению с катализом гидроксид-ионами. Время полуразложения исследуемых эфиров при pH 5,4 составляет от 1 недели до 1,5 мес., а понижение температуры до 4 °C уменьшает скорость этого процесса примерно в 6 раз. Кинетика гидролиза бутилового

ТАБЛИЦА 28. Влияние структуры соединений, pH и температуры на скорость гидролиза сложных эфиров феноксиуксусных кислот [123]

Вещество	Период полуразрушения, дни					
	pH 8,4		pH 7,4		pH 5,4	
	20 °С	4 °С	20 °С	4 °С	20 °С	4 °С
Эфиры 2,4-Д:						
метилловый	0,59	4,2	4,5	44,7	11,6	154,4
бутиловый	1,6	—	5,0	—	9,1	48,1
изопропиловый	6,2	—	23,1	—	45,8	450,0
Эфиры 2,4,5-Т:						
метилловый	0,45	3,4	—	36,4	33,0	210
бутиловый	1,4	10,1	7,5	48,5	12,8	62,0
изобутиловый	1,7	11,3	10,2	61,0	19,8	105,2
амиловый	1,9	11,6	8,4	57,4	6,9	34,5
метилбутиловый	2,6	14,9	11,6	88,2	11,4	73,6

эфира 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты при 24,5 °С в интервале pH 1,2–9,8 рассмотрена также в работе [125].

Результаты кинетических измерений при разных значениях pH представлены на рис. 32, из которого видно, что в щелочной и кислой средах вследствие гидролиза количественно образуется 2,4-Д. В нейтральных (pH 6,7) и слабокислых (pH 4,0) средах концентрация бутилового эфира 2,4-Д за время, равное 12–14 ч, практически не изменяется.

По экспериментальным данным рассчитаны константы скорости реакции нулевого порядка, средние значения которых равны $4,9 \pm 0,3$ и $1,6 \pm 0,1$ соответственно при pH 9,8 и 1,2.

Выполненное исследование показало, что в водоемах и сточных водах с пониженными и повышенными значениями pH 2,4-ДБ будет разлагаться достаточно быстро, образуя в результате гидролитического расщепления 2,4-Д, ПДК которой в 2 раза выше (1,0 мг/л для 2,4-Д и 0,5 мг/л для 2,4-ДБ).

В водах со слабокислыми и нейтральными значениями pH гидролиз 2,4-ДБ и соответственно накопление 2,4-Д будет протекать достаточно медленно.

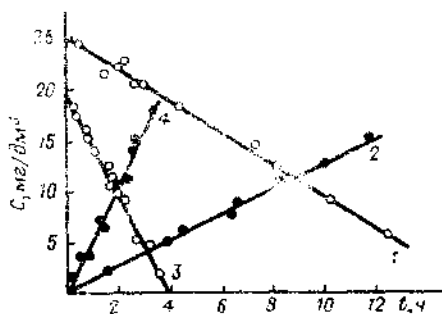


Рис. 32. Кинетика гидролитического разложения бутилового эфира 2,4-Д (1,2) и накопления 2,4-Д (2,4) pH: 1,2 — 1,2; 3,4 — 9,8

7.2. ОКИСЛЕНИЕ И АДСОРБЦИЯ АРИЛОКСИАЛКИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ЭФИРОВ

Первые исследования, связанные с удалением из воды гербицидов — производных ААКК, относятся к природным водам; они имели целью выяснить степень эффективности реагентов и приемов, используемых при подготовке воды для питьевых нужд [28, 126]. При этом установлено, что обработка в течение 30 мин растворов 2,4-Д (2 мг/дм^3) и ее эфиров (изопропилового, бутилового, изооктилового — 2 мг/дм^3) активным хлором (дозы — $10\text{--}100 \text{ мг/дм}^3$ в случае 2,4-Д и $0,2\text{--}2,5 \text{ мг/дм}^3$ при обработке эфиров) не приводит к изменению концентрации препаратов в растворе [126]. Действие хлора (8 и 10 мг/дм^3) на растворы эфиров 2,4,5-Т (10 мкг/дм^3), приготовленных на речной воде ($\text{pH } 7,6$, время контакта — 90 мин), сопровождается уменьшением содержания гербицидов в воде менее чем на 10 % [127]. Отсутствие эффекта очистки наблюдается при обработке 2,4-Д и ее эфиров раствором KMnO_4 (3 мг/дм^3), хотя 2,4-дихлорфенол достаточно легко окисляется перманганатом калия, особенно в щелочном растворе, и этим методом широко пользуются для очистки 2,4-Д от примеси 2,4-дихлорфенола.

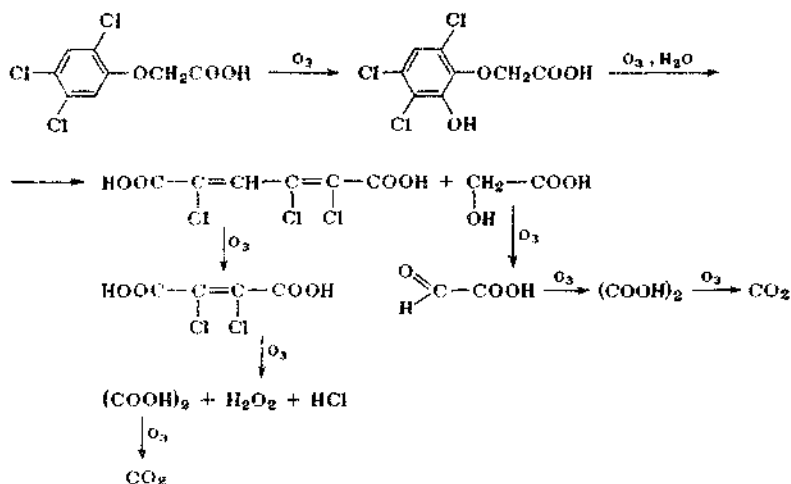
Имеются сведения о возможности окисления феноксикарбоновых кислот озоном в водных растворах [127—131]. Рассмотрена [128] целесообразность использования озона в качестве реагента при подготовке питьевой воды, содержащей низкие концентрации гербицидов. На примере 2,4-Д ($79,6 \text{ мкг/дм}^3$), 2,4,5-Т ($\sim 36,6 \text{ мкг/дм}^3$), 2,4-ДП ($28,6 \text{ мкг/дм}^3$), 2М-4ХМ ($18,8 \text{ мкг/дм}^3$) и других гербицидов показано, что все исследуемые препараты, за исключением кислот, содержащих метильную группу, дозами озона до 4 мг/дм^3 и при времени контакта, отвечающем технологическому процессу водоподготовки, окисляются частично. Повышение pH до 9,0 несколько увеличивает эффективность действия озона, но и в этом случае глубина окисления феноксикарбоновых кислот невелика и очень мало сказывается на снижении общего содержания углерода органических веществ.

При озонировании более концентрированных растворов 2,4-Д и 2,4,5-Т ($10^{-4} \text{ ммоль/дм}^3$) этими же авторами в качестве продуктов разложения идентифицированы щавелевая, гликолевая, дихлормалеиновая кислоты, причем концентрация последней достигает максимального значения через 8 мин от начала озонирования, гликолевой и щавелевой кислот — соответственно через 12 и 20 мин. В продуктах озонирования обнаружены также и альдегидсодержащие соединения, максимальная концентрация которых относится к 8 мин озонирования, однако дальнейшая окислительная деструкция этих соединений протекает быстрее, чем в случае гликолевой кислоты. Вообще же в процессе озонирования концентрация всех образованных интермедиатов с течением

времени уменьшается, и полное исчезновение хлормалеиновой кислоты отмечается на 25-й минуте озонирования.

В качестве исходной предпосылки при рассмотрении течения реакции озонирования феноксиуксусных кислот принята электрофильная атака с образованием оксипроизводного и последующее расщепление ароматического ядра, происходящее в местах повышенной электронной плотности. Возможность гидроксирования ароматической системы в качестве первой стадии озонирования феноксиуксусных кислот согласуется с исследованиями [129], связанными с окислением фенолов озоном.

Общая схема окислительной деструкции 2,4,5-Т озоном приведена ниже:



При этом, однако, не исключается возможность протекания в процессе озонирования радикальных реакций, особенно при повышенных значениях pH и, прежде всего, на начальных стадиях процесса, а также при окислении не алифатических осколков.

Для получения информации о промежуточных продуктах озонирования гербицидов — производных феноксиуксусной кислоты в работе [130] изучен процесс окисления озоном феноксиуксусной кислоты, 2,4-Д и 2-метил-4-хлорфеноксиуксусной кислоты (2М-4Х). Концентрация исследуемых веществ составляет 20–30 мг/дм³. Показано, что для всех трех препаратов исчезновение ароматической структуры наступает после обработки растворов озоном в течение 45 мин, при этом уменьшение общего содержания углерода органических веществ достигает примерно 40 %, а расход окислителя на моль препарата составляет: в случае 2,4-Д — 4 моль, феноксиуксусной кислоты и 2М-4Х — 3 и 2 моль

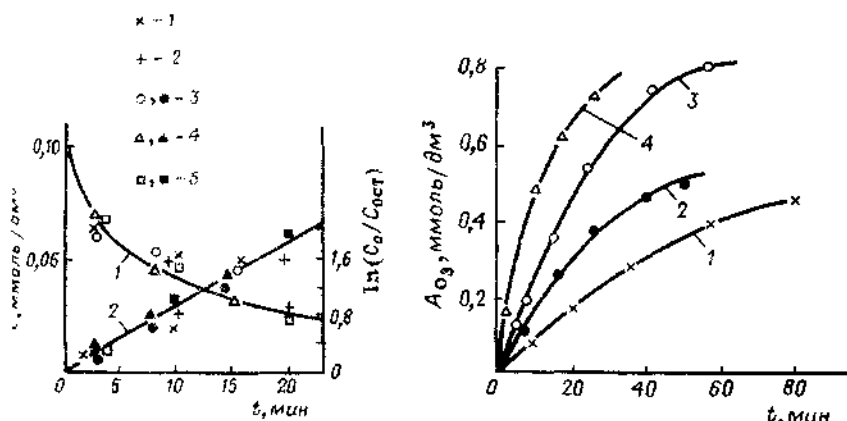


рис. 33. Кинетика расходования 2,4-Д в реакции с озоном (1) и ее полулогарифмическая анаморфоза (2)

температура 19°C , исходная концентрация 2,4-Д $C = 0,1$ ммоль/дм³, скорость подачи озона (мл/мин): 1 – 1,0; 2 – 2,4; 3 – 2,3; 4 – 3,5; 5 – 6,7

рис. 34. Зависимость расхода озона (CO_3) от его исходной концентрации (C_0) скорости подачи озono-воздушной смеси в реактор ($v_{ОВС}$) при окислении 2,4-Д

C_0 , мг/дм³: 1 – 2,0; 2 – 2,4; 3 – 4,6; 4 – 4,5

$v_{ОВС}$, дм³/мин: 1, 3 – 0,5; 2 – 1,9; 4 – 1,5

соответственно. При озонировании 2М-4Х доказано появление в реакционной смеси, уже на начальных стадиях окисления, ацетильной группы. По мнению авторов, размыкание ароматического кольца в случае 2М-4Х является результатом прямой атаки молекулы озона. Образовавшиеся продукты реакции, содержащие ацетильную группу, разлагаются с образованием алифатических кислот.

Возможность использования озона для очистки воды от 2,4-Д и выбор оптимальных условий ее разложения рассмотрены в работе [131]. Исследования проводили на растворах 2,4-Д с исходной концентрацией 2 и 220 мг/дм³, в присутствии фосфатного буферного раствора, обеспечивающего значение pH 6,9. Типичная кривая изменения в растворе концентрации 2,4-Д и первичных продуктов озонирования приведена на рис. 33. Процесс описывается уравнением реакции 1-го порядка, наблюдаемая константа скорости составляет $0,077 \pm 0,010 \text{ мин}^{-1}$. Время контакта, обеспечивающее разложение 2,4-Д до значения ее ПДК в воде (1 мг/дм³), определяется исходной концентрацией гербицида и при 1 ммоль/дм³ составляет 35 мин. Это время обеспечивает также и разложение первичных продуктов озонирования. Увеличение скорости подачи озона в реактор практически не отражается на скорости разложения препарата, в то время как поглощение озона в этих условиях значительно возрастает (рис. 34).

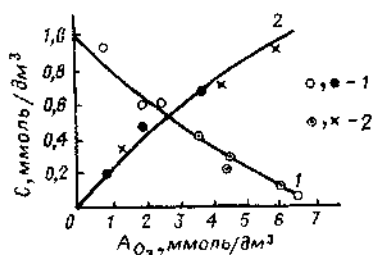


Рис. 35. Изменение концентрации 2,4-Д (1) и накопление хлорид-ионов (2) в растворе в зависимости от содержания прореагировавшего озона (исходная концентрация 2,4-Д — 1,0 ммоль/дм³)

Скорость подачи озона, мг/мин: 1 — 1,2; 2 — 4,8

Глубину деструкции 2,4-Д оценивали по накоплению хлорид-ионов в растворе в процессе ее озонирования. Образование хлорид-ионов, даже при небольшой степени превращения исходного соединения (рис. 35), связано с протеканием параллельных реакций окисления всех промежуточных продуктов, и на скорость этого многостадийного процесса оказывает влияние скорость подачи озона в реактор. Сопоставление кинетических кривых разложения 2,4-Д (см. рис. 33) и накопления хлорид-ионов (см. рис. 35) позволило нам предположить, что в данных экспериментальных условиях увеличение количества озона, подаваемого в реактор, преимущественно ускоряет вторичные процессы окисления. Расход озона для полного окисления 2,4-Д при различных условиях ведения опыта (рис. 35, кривая 1), является величиной постоянной и при максимальном поглощении озона (6,5 моль озона на 1 моль 2,4-Д) содержание хлорид-ионов соответствует их стехиометрическому количеству.

На рис. 36 и 37 представлены данные, характеризующие скорость окисления 2,4-Д озоном при разных значениях pH и расход окислителя в этих реакциях. Как установлено, скорость деструкции 2,4-Д при переходе в щелочную область несколько повышается. Так, разложение 2,4-Д до предела обнаружения в щелочной, нейтральной и кислой средах обеспечивается озонированием растворов в течение 23, 35 и 55 мин соответственно. При этом количество озона, расходуемого на окисление 2,4-Д, составляет в среднем 3–4 моль/моль. Однако, если по потреблению озона окислительная деструкция 2,4-Д в интервале pH 1,8–

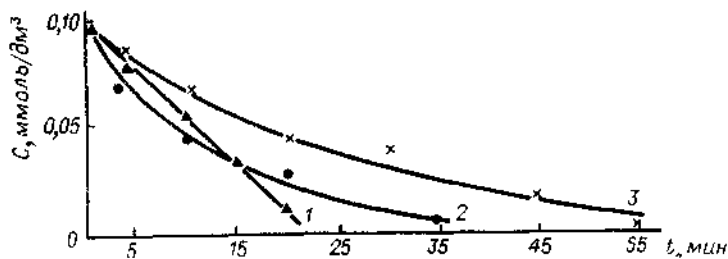


Рис. 36. Влияние pH среды на скорость разложения 2,4-Д озоном
pH: 1 — 11,3; 2 — 6,9; 3 — 1,8

ТАБЛИЦА 29. Дозы активного угля для снижения в растворе концентраций производных 2,4-Д до 0,1 мг/дм³ [126]
 Время контакта с углем 30 мин, рН 7, T = 25 ± 2 °С.

Исходная концентрация препарата, мг/дм ³	Дозы угля (в мг/дм ³) на исследуемый препарат			
	Na-соль 2,4-Д	изопропиловый эфир 2,4-Д	бутиловый эфир 2,4-Д	изооктиловый эфир 2,4-Д
10,0	306	150	165	179
5,0	153	74	82	89
3,0	92	44	49	53
1,0	31	14	15	16

11,3 сравнима, то на скорость отщепления органически связанных атомов хлора значение рН оказывает существенное влияние. Содержание хлорид-ионов достигает теоретического выхода только при озонировании 2,4-Д в щелочной среде, в кислых и нейтральных растворах, в точках, соответствующих полному исчезновению 2,4-Д в обрабатываемой воде, содержание хлорид-ионов составляет не более 60–65 % от ожидаемого выхода.

На начальных стадиях озонирования (3 мин), соответствующих присоединению около 2 моль окислителя на 1 моль вещества, значение рН среды практически не сказывается на скорости разложения 2,4-Д (см. рис. 36). Этот результат согласуется с механизмом окисления фенолов озонем, предусматривающим раскрытие ароматического кольца [130], так как если предположить в качестве лимитирующей стадии процесса гидроксилирование ароматического кольца, то скорость окисления 2,4-Д озонем при переходе от щелочных растворов к кислым уменьшалась бы. Основное превращение 2,4-Д (75 %) под действием озона протекает в нейтральных и щелочных растворах с достаточно близкими скоростями, в кислых средах процесс несколько замедляется (см. рис. 36). По-видимому, первичные продукты, образующиеся в результате деструкции ароматического кольца, в условиях низкого значения рН разлагаются более медленно. Сопоставляя глубину деструкции 2,4-Д озонем при разных значениях рН и накопление хлорид-ионов в растворе, можно предположить, что наблюдаемое в щелочной среде максимальное содержание хлоридов объясняется гидролизом промежуточных продуктов реакции. Такими соединениями могли быть хлорангидриды соответствующих кислот — продукты озонлиза хлорзамещенных непредельных кислот (муконовой и малеиновой). Однако сравнение ХПК исходного раствора гербицида (42,7 мг О в 1 дм³ при концентрации 40 мг/дм³) и раствора после озонирования, содержащего стехиометрическое количество хлорид-ионов, при отсутствии препарата в пределах его обнаружения (11,4 мг/дм³), свидетельствует о накоплении хлорид-ионов в щелочной среде преимущественно за счет глубокого деструктивного окисления 2,4-Д озонем.

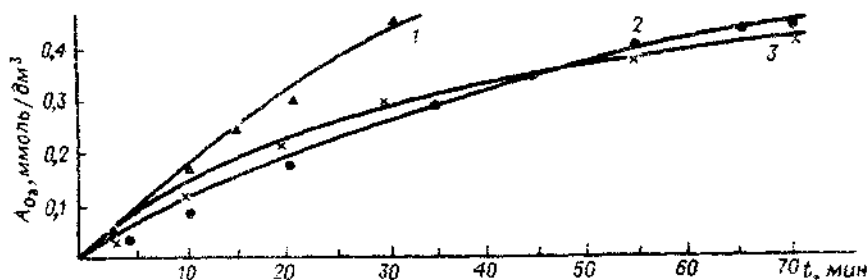


Рис. 37. Расход озона при разложении 2,4-Д в зависимости от pH среды
pH: 1 — 11,3; 2 — 6,9; 3 — 1,8

В целом полученные нами результаты позволили оценить возможность применения озона для обезвреживания 2,4-Д в природных и сточных водах. При соблюдении необходимого расхода озона и времени контакта метод окислительной деструкции может быть использован как основной для обезвреживания 2,4-Д при подготовке воды для питьевых целей и для очистки промышленных сточных вод.

При использовании активных углей для удаления 2,4-Д и близких по строению пестицидов большое значение имеет pH воды. Максимальная адсорбция их наблюдается в кислой среде (при $\text{pH} < 3$), в которой гербициды присутствуют в молекулярной форме. С повышением pH степень удаления гербицидов резко уменьшается. В работе [126] рассмотрено применение угля с удельной площадью поверхности 550–650 м²/г для удаления из воды некоторых производных 2,4-Д — изопропилового, бутилового и изооктилового эфиров, а также Na-соли 2,4-Д. Из уравнения изотермы адсорбции Фрейндлиха вычислены константы адсорбции (K и $1/n$) и дозы угля, необходимые для понижения концентрации в воде исследуемых препаратов до 0,1 мг/дм³ (табл. 29). Видно, что эфиры на активном угле адсорбируются лучше, чем Na-соль 2,4-Д, а в ряду исследуемых эфиров — изооктиловый, бутиловый, изопропиловый — адсорбционная емкость угля несколько повышается.

Применение активной золы в качестве сорбента хлорсодержащих пестицидов, в том числе и 2,4-Д и 2,4-ДП, рассмотрено в работе [132].

В связи с использованием в процессах подготовки воды ионообменных смол последние испытаны для очистки воды от 2,4-Д [126]. Проведенные исследования показали, что высокоосновные аниониты в хлоридной форме могут быть применены для удаления из воды значительных концентраций солей 2,4-Д (120 мг/дм³), в то же время как эфиры этим способом удаляются только частично. Поскольку в природных условиях не исключен гидролиз сложных эфиров и их метаболизм с образованием свободной феноксиуксусной кислоты, этот метод можно рассматривать как перспективный для удаления из воды гербицидов группы 2,4-Д.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

К этой группе пестицидов относят многие органические вещества, из которых наиболее широкое применение получили пяти- и шестичленные гетероциклы с одним, двумя и тремя атомами азота в цикле. Это производные пиридина, пирадазина и пиримидина, *симм*-триазина и др. В ряде случаев гетероциклические остатки входят в состав препаратов и других классов пестицидов (диазинон, сайфос и др.).

8.1. ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИДИНА

Широкое применение в сельском хозяйстве из пестицидов — производных пиридина получили пиклорам (3,5,6-трихлор-4-аминопиколиновая кислота), дикват (1,1'-этилен-2,2-дипиридилий бромид), паракват (1,1'-диметил-4,4'-дипиридилий дихлорид) и др. Пиклорам обладает высокими арборицидными свойствами; дикват и паракват используют в качестве десиктантов, гербицидов сплошного действия, водных гербицидов. Производные пиридина хорошо растворимы в воде, особенно дикват, растворимость которого при обычной температуре достигает 700 г/дм³, растворимость пиклорама в этих же условиях равняется ~ 430 мг/дм³. Соли дипиридилия в водных растворах диссоциированы, биологически активной частью их является катион. В нейтральных и кислых средах они весьма стабильны, в сильно щелочных растворах (рН 12,0) образуют окрашенные комплексные продукты [46, 63]. Высокая устойчивость в водной среде характерна и для солей пиклорама.

Дипиридилиевые гербициды легко восстанавливаются, при этом раствор диквата приобретает интенсивно зеленую окраску, параквата — пурпурную. Появление окраски связано с образованием в растворе устойчивых свободных радикалов, максимумы поглощения которых соответствуют 378 и 394 нм. Продукты восстановления чрезвычайно легко обесцвечиваются, даже при встряхивании на воздухе.

В отличие от малотоксичного пиклорама ($ЛД_{50} = 8200$ мг/кг), дикват и паракват относятся к средне- и высокотоксичным препаратам, значения их $ЛД_{50}$ соответственно равны 231 и 57 мг/кг.

В окружающей среде дикват и паракват достаточно быстро инактивируются в результате адсорбции на глинистых минералах, разложения под действием микроорганизмов и фотохимических процессов [63]. Адсорбция дипиридилиевых солей происходит по механизму ионного обмена, с вытеснением в раствор с поверхности сорбента эквивалентного количества неорганических катионов. Наибольшей адсорбционной способностью по отношению к дипиридилиевым катионам обладают вермикулит и монтмориллонит, причем вермикулит более избирателен к катионам диквата, а монтмориллонит — к катионам параквата [133]. В

адсорбированном состоянии дикват и паракват практически недоступны различным биологическим процессам, в этих условиях они также не разлагаются фотохимически и не гидролизуются при контакте с водой. По-видимому, все это и является причиной их высокой персистентности в почве. Так, для параквата период полураспада в ней составляет 6,6 лет [134].

Весьма устойчив и пиклорам, при нормах расхода 2–3,8 кг/га он сохраняется в почве в течение 2-х и более лет. Разложение пиклорама в почве осуществляется под действием микроорганизмов, этому процессу способствуют повышение температуры и влажности почвы, а также содержание в ней органических веществ. Из продуктов разложения пиклорама идентифицированы хлорид-ионы, диоксид углерода и 3,5-дихлор-6-окси-4-аминопиколовая кислота. Отмечено, что процесс деструкции пиклорама в почве протекает с раскрытием пиридинового кольца [46, 63]. В водных растворах пиклорам достаточно легко подвергается фотолизу под действием УФ-излучения. Процесс этот сопровождается образованием сложной смеси продуктов [63]. В работе [135] исследован процесс фотолиза пиклорама (конц. $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) под действием света с $\lambda > 290$ нм. Показано, что уже на первых стадиях протекания фотохимической реакции происходит разрыв связей в пиридиновом цикле молекулы пиклорама. Процесс протекает с полным дехлорированием гербицида, и количество образовавшегося хлорид-иона соответствует его теоретическому выходу. В работе высказано предположение, что процесс фотолитического разложения пиклорама осуществляется по ионному механизму. Выявлено влияние пероксида водорода на скорость этого процесса. Установлено, что с увеличением в растворе концентрации пероксида водорода скорость фотодехлорирования гербицида повышается. По мнению авторов работы, увеличение скорости образования хлорид-ионов в присутствии пероксида водорода ($K_{Cl^-} = 4,07 \cdot 10^{-8}$ против $2,22 \cdot 10^{-8}$ моль (дм³ · с) в отсутствие H₂O₂) вызвано взаимодействием гидроксильных радикалов с молекулами пиклорама по схеме: $\dot{O}H + QCl \longrightarrow HOCl + Q$, где Q – остаток молекулы пиклорама. Не исключена возможность участия $\dot{O}H$ в реакциях отрыва атомов водорода от аминной группы или гидроксирования гетероциклического кольца.

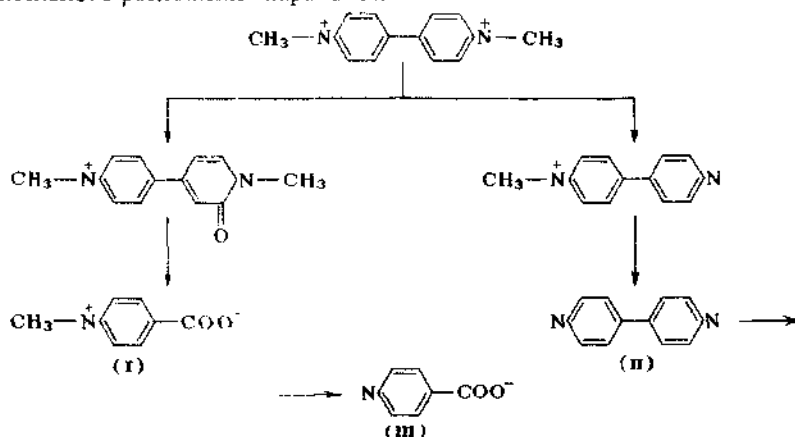
При облучении водных растворов УФ-светом претерпевают деструкцию также дикват и паракват. При этом в продуктах реакции обнаружены соли метиламина и 1-метил-4-карбоксипиридиния при фотолизе параквата и тетрагидропиридопиразиния в случае диквата [46]. На примере фотолиза параквата (конц. 150 мг/дм³) изучено [136] влияние кислорода и озона на этот процесс. Установлено, что присутствие кислорода практически не сказывается на фотоокислении параквата. Так, при времени экспозиции 7 ч содержание параквата в растворе уменьшилось лишь на 10–12 %, в то время как при УФ-озонировании разложение параквата в аналогичных условиях достигает 32,8 %.

Рис. 38. Степень разложения параквата при озонировании с одновременным УФ-облучением (в присутствии 5 % ацетона)

Исходная концентрация параквата, мг/дм³: 1 — 100; 2 — 300; 3 — 600; 4 — 900; 5 — 1200

Добавление ацетона в качестве сенситизатора повышает скорость окислительного расщепления параквата. Как видно из представленных данных (рис. 38), время, необходимое для полного разложения параквата в растворе, определяется

его исходным содержанием и уменьшается с понижением концентрации. В работе идентифицированы продукты УФ-озонирования параквата: 1-метил-4-карбоксипиридиний-ион, 4-пиколиновая кислота, 4,4'-дипиридил, N-формилглицин, янтарная, яблочная и щавелевая кислоты. Эти сведения позволили авторам предложить следующую схему фотоокислительного разложения параквата:

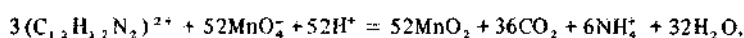


Концентрация в растворе 4-пиколиновой кислоты (III) может возрастать за счет деметилирования 1-метил-4-карбоксипиридиний-иона (I) или окислительной деструкции 4,4'-дипиридила (II). Обнаруженные алифатические кислоты — щавелевая, янтарная, яблочная, N-формил-

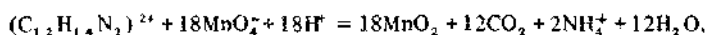
глицин — являются, очевидно, продуктами более глубокого разложения параквата. В работе подчеркиваются трудности, связанные с оценкой вклада каждого фактора (O_3 , O_2 , ацетон) в реакцию прямого фотолиза параквата и оптимизацией этого процесса. Метод рекомендован для предварительной обработки воды перед ее поступлением на биологические очистные сооружения.

Рассмотрена [134] возможность использования окислителей для обезвреживания дипиридилиевых гербицидов в воде. Объектами изучения служили растворы диквата ($4,16 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) и параквата ($3,65 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³). В качестве окислителей испытывали хлор, диоксид хлора, перманганат калия. Кинетические опыты осуществляли при температуре $20 \pm 0,2$ °С. Полученные результаты показали, что в условиях 25-кратного молярного избытка перманганата калия разложение гербицидов протекает в зависимости от значения pH согласно следующим уравнениям:

а) в кислой среде

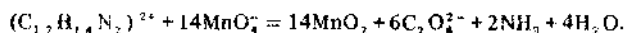
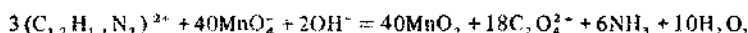


дикват



паракват

б) в щелочной среде



Процесс этот сложный, многостадийный, и вычисленные на основе кинетических данных константы скорости реакций отражают суммарный процесс взаимодействия перманганата калия с дикватом и паракватом. Скорость реакции существенно зависит от pH и повышается при переходе от кислых значений к щелочным. Так, наблюдаемые константы скорости окисления перманганатом калия диквата при pH 5,12 и 9,13 равны соответственно 0,138 и 10,65 дм³/(моль · мин), параквата — 0,106 и 6,56.

При изучении действия активного хлора на водные растворы диквата и параквата (молярные соотношения 5:1) выявлены следующие закономерности: в кислых растворах реакция практически не наблюдается, с повышением pH скорость взаимодействия возрастает и достигает максимального значения в щелочной среде. Ниже приведены значения констант окисления [K , дм³/(моль · мин)] диквата и параквата хлором при разных значениях pH, $20 \pm 0,2$ °С и ионной силе раствора 0,02 моль/дм³:

pH	Дикват	Паракват
5,06	Нет реакции	Нет реакции
6,17	$2,03 \cdot 10^{-2}$	"
7,12	0,515	"
8,14	1,14	$5,75 \cdot 10^{-2}$
9,04	3,41	$1,70 \cdot 10^{-2}$
10,13	7,43	$3,02 \cdot 10^{-2}$

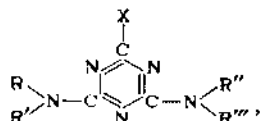
Рассматривая состояние активного хлора и скорость окисления диквата и параквата хлором при разных pH, авторы пришли к заключению, что из активных агентов реакции следует исключить молекулярный хлор и хлорноватистую кислоту. Повышение в щелочной среде скорости разложения дипиридилиевых гербицидов свидетельствует об участии гипохлорит-иона в роли активного агента.

В случае диквата, наряду с окислением катионов, хлор активно расходуется и на окисление бромид-иона, превращая его в зависимости от значения pH раствора в молекулярный бром или гипобромит. Естественно, обе эти формы (Br_2 и OBr^-) способствуют в дальнейшем окислению молекулы диквата.

Из испытанных в работе реагентов наиболее эффективным оказался диоксид хлора. Взаимодействие его с дикватом и паракватом в интервале pH 8,14–10,15 протекает чрезвычайно быстро и практически заканчивается через 1 мин от момента начала реакции. С понижением pH скорость замедляется и в интервале pH 5,06–7,12 процесс полностью затормаживается.

8.2. СИММ-ТРИАЗИНЫ

Одну из основных групп используемых гербицидов составляют производные симм-триазина. В литературе достаточно подробно освещены вопросы их разложения в почве, растениях, организме животных. Выявлены основные пути этих процессов, возможное побочное действие на окружающую среду, токсичность для теплокровных животных и человека, установлена связь между строением и активностью гербицидного действия и т. д. [14, 46, 63, 137]. Гербициды группы симм-триазинов представляют собой диамино-симм-триазины, у которых третий заместитель, связанный с гетероциклическим кольцом, является атомом хлора, метокси- или метилтиогруппой. Общая формула симм-триазинов выглядит следующим образом:



где X – Cl, OCH_3SCH_3 ; R – R''' – H, Alk.

ТАБЛИЦА 30. Свойства гербицидов триазинового ряда

Гербицид	Химическое название	Растворимость в воде, мг/дм ³ (при 20 °С)	pK _a
Симазин	2-Хлор-4,6-бис(этиламино)-1,3,5-триазин	5,0 (26 °С)	1,65
Атразин	2-Хлор-4-этиламино-6-изопропиламино-1,3,5-триазин	33,0	1,68
Пропазин	2-Хлор-4,6-бис(изопропиламино)-1,3,5-триазин	8,6	1,85
Прометон	2-Метокси-4,6-бис(изопропиламино)-1,3,5-триазин	750,0	4,28
Семерон	2-Метилтио-4-метиламино-6-изопропиламино-1,3,5-триазин	580,0	—
Прометрин	2-Метилтио-4,6-бис(изопропиламино)-1,3,5-триазин	48,0	4,05

Эти соединения, близкие по своим химическим свойствам и биологической активности, различаются продолжительностью и избирательностью гербицидного действия на растения.

симм-Триазины обладают слабо основными свойствами, причем у 2-хлор-*симм*-триазинов они выражены слабее, нежели у 2-метокси- или 2-метилтио-*симм*-триазинов. Многие из этих соединений малорастворимы в воде (табл. 30).

Относительная летучесть ряда триазиновых гербицидов уменьшается в последовательности: прометон > атразин > прометрин > пропазин ≈ симазин. Наиболее низкое давление паров отмечено у симазина. В твердом состоянии *симм*-триазины весьма стабильны, устойчивы они также и при комнатной температуре в нейтральных, слабокислых или слабощелочных водных растворах и суспензиях. При повышенных температурах в кислой и щелочной средах они гидролизуются с образованием соответствующих оксипроизводных, не обладающих гербицидной активностью.

симм-Триазины малотоксичны для теплокровных животных, при пероральном введении их острая токсичность для крыс составляет 1400–5000 мг/кг.

Кумулятивные свойства триазинов выражены нерезко. Попавшие в почву *симм*-триазины адсорбируются на ней, причем в зависимости от растворимости препарата задерживаются верхними слоями почвы или проникают вглубь. Высокой адсорбционной способностью обладает гумус и некоторые глины, препятствующие вымыванию гербицидов в более глубокие слои почвы и грунтовые воды. В разложении *симм*-триазинов в почве микробиологическим путем участвуют многие организмы — грибы, актиномицеты, бактерии. При этом в качестве промежуточного продукта идентифицированы соответствующие оксипроизводные. Образование последних отмечено в почве и в процессах, идущих без участия микроорганизмов (гидролиз, фотолиз). В зависимости от

внесенного количества гербицида, типа почвы, вегетационного периода многие *симм*-триазины сохраняют свою активность в ней в течение 2—14 мес. Сравнительно быстро разлагаются в почве метилтиотриазины. Под действием почвенных микроорганизмов они легко окисляются до соответствующих сульфонов (через стадию образования сульфоксида), гидролизующихся в течение нескольких дней до нефитотоксичных оксипроизводных. Одним из конечных продуктов разложения триазиновых гербицидов в почве является диоксид углерода.

Растениями *симм*-триазины усваиваются в основном через корни и по ксилеме передвигаются в ростки и листья. В ряде случаев не исключено проникновение гербицида через листья и стебли (прометон, атразин, семерон и др.). Действие *симм*-триазинов на растения сводится к подавлению ассимиляции углекислого газа, торможению фотосинтеза и связанных с ним биохимических процессов. Разложение *симм*-триазинов изучено на многих растениях. В продуктах превращения обнаружены оксипроизводные, продукты ступенчатого деалкилирования, азотсодержащие вещества, диоксид углерода. Деструкция гербицидов сопровождается размыканием триазинового кольца, о чем свидетельствуют исследования, проведенные с использованием меченых в кольцо ^{14}C -триазинов. При разложении метилтиотриазинов реакции гидролиза предшествует окисление атомов серы до сульфоксида или сульфона.

Основным направлением в разложении *симм*-триазинов в организме животных является N-деалкилирование. В небольшой степени происходит также и окисление алкильных боковых цепей до карбоксильных соединений. Гидролиз 2-хлор-*симм*-триазинов в организме животных протекает, по-видимому, с трудом, хотя в некоторых случаях небольшие количества оксисоединений обнаруживаются в продуктах выделения. В последних идентифицированы также вещества, содержащие триазиновое кольцо. Продукты превращения триазиновых гербицидов выводятся обычно из организма животных в свободной или связанной форме.

В связи с малой подвижностью *симм*-триазинов в почве можно полагать, что вероятность их попадания в водоемы невелика. Вместе с тем имеются сведения о присутствии этих соединений в воде ряда крупных рек. Следует иметь в виду, что некоторые гербициды группы *симм*-триазинов специально вносят в водоемы для уничтожения сорной растительности. Попадая в воду, *симм*-триазины вызывают многочисленные отрицательные последствия для всех групп гидробионтов либо в результате непосредственного токсического действия, либо из-за глубокого нарушения цепей питания. ПДК *симм*-триазинов по их влиянию на организменный режим водоема установлены на уровне 0,2—3,0 мг/дм³. Присутствие в воде симазина и его 2-оксипроизводного, согласно гигиеническим нормам, недопустимо.

Гидролиз хлорпроизводных *симм*-триазина рассмотрен в работах [138—142]. Эти исследования выполнены главным образом с целью

установления оптимального технологического режима получения эффективных гербицидов, поскольку гидролиз исходного сырья -- хлорсодержащих триазинов является основной реакцией, определяющей выход продукта.

Объектами изучения служили моно-, ди- и трихлорзамещенные *симм*-триазины, опыты проводили в водной и водно-органической средах, в широком интервале значений температур и pH. При этом установлено, что 2,4,6-трихлор-*симм*-триазин (цианурхлорид) легко гидролизуетея под действием как кислот, так и щелочей, превращаясь в 2,4,6-триокси-*симм*-триазин (циануровую кислоту). Повышение температуры значительно ускоряет этот процесс. В отличие от кислого гидролиза цианурхлорида, при котором ступенчатый характер реакции замещения атомов хлора на оксигруппы не установлен, при щелочном гидролизе он доказан путем получения соответствующих производных с анилином [142]. В работе [139] рассмотрена гидролитическая устойчивость цианурхлорида в нейтральном водно-ацетоновом растворе (1 : 1) при 14–40 °С. Отмечено, что появление в результате гидролиза хлороводорода в реакционной массе сопровождается повышением скорости реакции. Параллельно с автокаталитическим превращением цианурхлорида протекает его некаталитический гидролиз, описываемый уравнением псевдопервого порядка. В работе приведены значения констант скорости некаталитической (K_0) и автокаталитической (K) реакций гидролиза цианурхлорида при разных температурах:

Температура, °С	14	20	30	40
$K, \frac{\text{дм}^3}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$	$1,36 \pm 0,07$	$2,14 \pm 0,11$	$2,75 \pm 0,14$	$4,37 \pm 0,22$
$K_0 \cdot 10^3, \frac{1}{\text{мин}}$	$0,13 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$	$0,51 \pm 0,03$	$1,12 \pm 0,06$

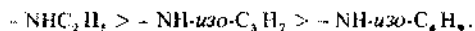
Результаты исследований показали, что в водно-ацетоновой среде гидролиз цианурхлорида по отношению к одному атому хлора протекает за 1 ч на 5–10 % и осуществляется в основном по автокаталитическому механизму [139].

Определены [138] кинетические параметры щелочного гидролиза производных 2,4-дихлор-6-алкиламино (метокси и метилтио)-*симм*-триазинов. Исследуемые соединения в щелочной среде сравнительно легко гидролизуются с образованием соответствующих 2-окси-4-хлор-6-замещенных *симм*-триазинов. Скорость гидролиза соизмерима со скоростью реакции замещения атома хлора другими радикалами, что, естественно, влияет на выход и чистоту основных продуктов синтеза. В табл. 31 приведены кинетические параметры реакции гидролиза некоторых 2,4-дихлор-6-замещенных *симм*-триазинов при 25 °С.

ТАБЛИЦА 31. Константы гидролиза некоторых 2,4-дихлорпроизводных *смм*-триазины

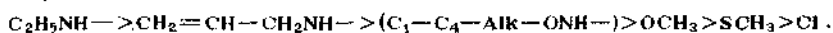
Заместитель в положении 6	Концентрация NaOH $\cdot 10^2$, моль/дм ³	Концентрация 2,4-дихлорпроиз- водного, моль/дм ³	K , дм ³ / (моль $\cdot$ мин)
-NH-C ₂ H ₅	2	$1 \cdot 10^{-2}$	10,12
-NH- <i>изо</i> -C ₃ H ₇	2	$1 \cdot 10^{-2}$	7,45
-NH- <i>изо</i> -C ₄ H ₉	1	$0,5 \cdot 10^{-2}$	3,45
-NH-C ₂ H ₅	1	$1 \cdot 10^{-1}$	6,01
-NH- <i>изо</i> -C ₃ H ₇	1	$1 \cdot 10^{-2}$	4,91
-NH- <i>изо</i> -C ₄ H ₉	0,3	$0,5 \cdot 10^{-2}$	3,32
-OCH ₃	..	$1 \cdot 10^{-2}$	$4,35 \cdot 10^{-2}$
-SCH ₃	..	$1 \cdot 10^{-1}$	$5,60 \cdot 10^{-2}$

В зависимости от природы заместителя в положении 6 триазинового кольца стабильность исследуемых веществ уменьшается в ряду:



В связи с тем, что гидролитический распад 2,4-дихлор-6-метокси(метилтио)производных *смм*-триазины осуществляется даже и в отсутствие щелочи (см. табл. 31), авторы работы пришли к заключению, что эти производные менее устойчивы в реакции гидролиза, чем дихлоралкиламино-*смм*-триазины. При этом устойчивость 2,4-дихлор-6-метокси-*смм*-триазины несколько выше, чем 2,4-дихлортиометил-*смм*-триазины.

Дезактивирующее влияние различных заместителей на скорость щелочного гидролиза монохлорпроизводных *смм*-триазины в водно-органической среде оценено в работе [140]. Для изученных соединений тот ряд выглядит следующим образом:



Следовательно, хлор- и О-алкил-гидроксиламиновые производные *смм*-триазины характеризуются большей реакционной способностью в щелочном гидролизе, чем соответствующие алкиламинопроизводные. Передача индукционного влияния заместителей через триазиновое кольцо может быть описана уравнением Гаммета. Применимость этого уравнения к соединениям триазинового ряда подтверждена [140] на примере кислотного гидролиза, проводимого в интервале содержаний H₂SO₄ от 0,01 до 12 % в среде этиленгликоля и воды при 70 °С.

Ниже приведены данные о влиянии pH на скорость гидролиза пролетрина и его производных при 25 °С [46]:

pH	Период полуразложения		
	$-\text{SCH}_3$	$-\text{SCH}_2-\text{C}(=\text{O})-$	$-\text{SCH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$
1,0	22 дня	96 мин	16 мин
7,0	~500 лет	150 дней	3 дня
12,0	~30 лет	20 мин	2 мин

Из этих данных видна существенная роль pH в скорости гидролиза 2-метилтио-4,6-бис(изопропиламино)-симм-триазины и продуктов его окисления. При этом сульфоксид и особенно сульфон гидролизуются с образованием 2-оксипроизводного значительно быстрее, нежели исходный прометрин.

Наряду с pH сильное влияние на процесс гидролиза симм-триазиновых гербицидов оказывает температура:

Температура, °C	Период полуразложения атразина	Температура, °C	Период полуразложения атразина
	pH 12		pH 14,0
25	80 ч	25	4,5 ч
40	33 ч	40	1,9 ч
60	11,7 ч	60	40 мин
80	4,7 ч	80	16 мин

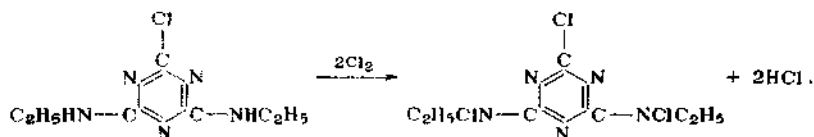
В нейтральных водных растворах при 25 °C гидролиз атразина протекает чрезвычайно медленно с константой скорости, равной $1,24 \times 10^{-11} \text{ с}^{-1}$ [143].

Рассмотрен [144] щелочной гидролиз (pH 12,0) ряда пестицидных препаратов, в том числе симазина (конц. 98,3 мг/дм³), атразина (96,7 мг/дм³), прометрина (95,7 мг/дм³). Через 40 мин после введения в раствор оксида кальция (2 г/дм³) содержание исследуемых гербицидов в воде уменьшилось соответственно на 83,0, 65,3 и 63,1 %. По-видимому, при этом не следует исключать возможность выпадения препаратов в осадок в силу их низкой растворимости в воде.

Большинство пестицидов группы триазинов устойчивы к действию окислителей. В литературе приведены данные [145] по обезвреживанию водных растворов симазина, атразина и пропазина концентрацией 50–100 мг/дм³ хлорной известью (5–20 мг/дм³) при 20–30 мин контакта. При действии хлора на водные растворы симазина (2,8 мг/дм³) степень удаления последнего зависит от дозы введенного хлора, но даже при 50-кратном молярном избытке окислителя концентрация симазина уменьшилась только на 30 % [146]. Нами проведено детальное изучение этого процесса. В работе использован технический препарат симазина — 80 %-й смачивающийся порошок, из которого выделяли основное вещество экстракцией хлороформом и после удаления растворителя

перекристаллизовывали из спирта. Чистоту препарата идентифицировали по температуре плавления. Из-за чрезвычайно низкой растворимости имидазина в опытах использовали его спиртовые растворы, содержащие 1,2 % этанола. Рабочая концентрация имидазина составляла 5 мг/дм³, pH раствора — 5,8. Опыты проводили в широком интервале значений pH (2,5–10) и молярных соотношений имидазина и хлора (1:1–1:20). Постоянство pH поддерживали буферными смесями. Содержание имидазина в растворе определяли спектрофотометрически и хроматографированием в тонком слое. Элюэнт служила смесь гексана с ацетоном (5:2). Пятна имидазина на хроматограмме обнаруживались после обработки его газообразным хлором и опрыскивания смесью растворов нитрата калия и крахмала.

Полученные экспериментальные данные показали, что обработка водных растворов имидазина хлором в изученном интервале pH при контакте 60 мин не изменяет концентрации реагентов, что свидетельствует об отсутствии реакции между ними. Однако при добавлении хлорной воды к раствору имидазина появляется характерный лекарственный запах. Можно предположить, что обработка имидазина активным хлором сопровождается образованием N-хлорпроизводного по уравнению:



Для непосредственного обнаружения этого вещества использована способность N-галогенидов образовывать пятна при опрыскивании калий-иодкрахмальным реактивом. В этом случае отобранные на анализ пробы не обрабатывали тиосульфатом натрия и не подвергали действию газообразного хлора. Полученные значения *R_f* для N-хлорпроизводного имидазина существенно отличаются от *R_f* имидазина и составляют соответственно 0,82 и 0,42.

Возможность раздельного определения в растворе после хлорирования имидазина и N-хлорсоединения позволила выяснить влияние pH и дозы введенного хлора на образование последнего (рис. 39). Полученные данные свидетельствуют о достаточной полноте протекания реакции лишь в кислой среде. Смещение pH в сторону более высоких значений затрудняет образование N-хлорпроизводных. Так, в нейтральном растворе даже при 10- и 20-кратном молярном избытке хлора реакция протекает не более чем на 6–10 %, а в щелочной среде (pH 9,5) концентрация имидазина практически не изменяется.

Нами изучена кинетика реакции хлорирования имидазина при 19 °С, pH 2,6, в условиях 20-кратного молярного избытка хлора по отношению

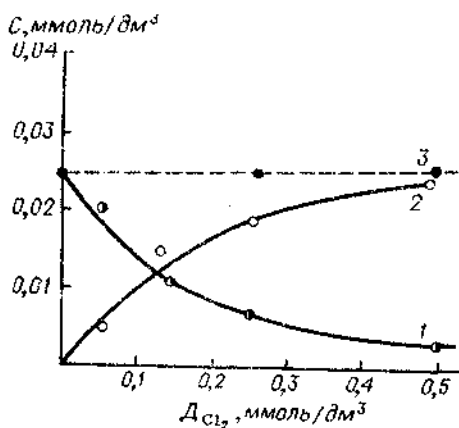


Рис. 39. Расходование симазина (1) и накопление в растворе его N-хлорпроизводного (2) в зависимости от дозы введенного хлора и pH среды (время контакта 60 мин)

pH: 1, 2 — 2,6; 3 — 7,0

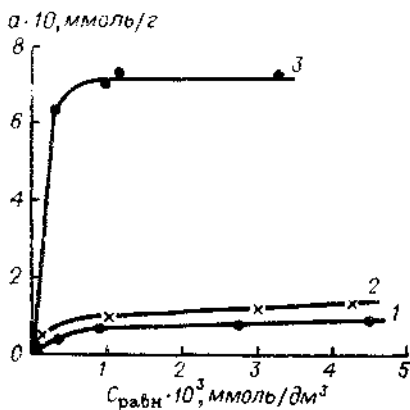


Рис. 40. Изотермы адсорбции симазина на активных углях различных марок:

1 — КАДион; 2 — БАУ; 3 — ОУ-Ацел

к симазину. Полученные данные представлены ниже (исходная концентрация симазина — 5 мг/дм³ или 0,0247 ммоль/дм³).

Исходная концентрация хлора, ммоль/дм ³	$K' = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_{ост}}$, мин ⁻¹	$K = \frac{1}{t C_{Cl_2}} \ln \frac{C_0}{C_{ост}}$, дм ³ / (ммоль · мин)
0,14	0,015	0,105
0,28	0,024	0,085
0,50	0,042	0,084

Таким образом, проведенное исследование показало, что действие активного хлора на водные растворы симазина сопровождается образованием органолептически активного N-хлорпроизводного. Скорость этой реакции зависит от pH среды и концентрации обоих компонентов в растворе, причем N-хлорпроизводные симазина достаточно устойчивы в воде даже в присутствии значительных количеств хлора.

Представлены данные (пат. 4075094 США) по использованию гипохлорита натрия для разложения циануровой кислоты. Реакцию осуществляют при соотношении 259,5 масс. ч. гипохлорита натрия на 100 масс. ч. циануровой кислоты. До 90 % азота циануровой кислоты окисляется при этом до элементарного азота, остальная часть переходит в нитрат-ионы. В щелочной среде (pH 9–10) скорость реакции повышается,

возрастает она также в 2–3 раза при увеличении температуры на 10 °С. Имеются также рекомендации (а. с. 680999 СССР) проводить обработку воды, загрязненной полихлорциануровой кислотой и ее солями, гипохлоритом натрия и щелочной среде, но в массовом отношении к полихлорциануровой кислоте 8:1 – 12:1 и 70–80 °С. Количество азота, определяемое по методу Кьельдаля, после такой обработки соответствует содержанию его в дистиллированной воде.

Изучены [120] условия очистки воды от симазина методами коагуляции и адсорбции на активных углях. Для приготовления модельного раствора использовали препарат симазина, содержащий 96 % действующего начала. Показано, что обработка воды дозой коагулянта 60 мг/дм³, обеспечивающей осветление и обесцвечивание воды, не удаляет симазин (5 мг/дм³). Эффект удаления симазина (10 %) стабилизируется при дозе коагулянта более 200 мг/дм³. Таким образом, метод коагуляции не может быть практически использован для очистки воды от симазина. Более эффективно для этих целей применение неполярных сорбентов. Изучены условия адсорбции симазина в статических условиях на порошкообразных активных углях марок КАД, БАУ, ОУ-А_{щел}. Для опытов использовали растворы симазина в дистиллированной или водопроводной воде с исходной концентрацией 0,5–5 мг/дм³. Изотермы адсорбции симазина представлены на рис. 40. Выпуклая форма изотерм при малых равновесных концентрациях указывает на возможность применения испытанных углей для удаления симазина из разбавленных водных растворов. Так, при равновесной концентрации $C_{равн}$ симазина в растворе, равной $0,74 \cdot 10^{-3}$ ммоль/дм³, значения удельной адсорбции углей (Г, ммоль/г) ОУ-А_{щел}, БАУ и КАД соответственно составляют 0,69; 0,07 и 0,05 ммоль/г.

На основе полученных данных рассчитаны максимально возможные концентрации симазина, которые можно понизить углеванием до аналитически определяемого значения – 0,15 мг/дм³ ($0,74 \cdot 10^{-3}$ ммоль/дм³) – при использовании разных марок углей (табл. 32).

При использовании природных сорбентов для удаления из воды производных сим-триазина существенное значение имеет pH загрязненной воды. Приведенные в литературе результаты исследований

ТАБЛИЦА 32. Эффективность удаления симазина активными углями

Марка угля	Доза угля, мг/дм ³	Удельная адсорбция (при равновесной концентрации симазина 0,15 мг/дм ³), ммоль/г	Максимально возможная концентрация симазина, мг/дм ³
ОУ-А _{щел}	10	0,69	1,5
КАД	15	0,05	0,28
БАУ	20	0,07	0,40

показали, что для эффективной сорбции гербицидов этого класса на монтмориллоните и других слоистых силикатах значение pH очищаемой воды должно быть близко к значению pK_a извлекаемых веществ. Десорбция с поверхности сорбентов легко осуществляется путем повышения pH промывной воды до 6–7 [133].

ГЛАВА 9

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ПЕСТИЦИДОВ В ВОДЕ

9.1. ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ПЕСТИЦИДОВ ПРИ ОЧИСТКЕ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

Выбор технологических схем обезвреживания воды, загрязненной пестицидами, определяется многими факторами: свойствами присутствующих препаратов, глубиной очистки, производительностью очистных сооружений, местными условиями и т. д.

Требуемая степень очистки может быть достигнута изменением режима процесса, используемого на сооружениях для удаления других нежелательных в воде веществ, или дополнением существующей технологии новыми методами, т. е. созданием комплексной схемы, удовлетворяющей всем предъявляемым к качеству воды требованиям.

Технология очистки от пестицидов воды, предназначенной для питьевых целей, должна максимально учитывать методы, используемые на данной станции водоподготовки, и обеспечивать удаление из воды возможно более широкого спектра примесей и загрязнений. Наиболее распространенная в настоящее время технологическая схема подготовки такой воды из поверхностных водисточников в основном обеспечивает ее осветление, обесцвечивание и обеззараживание.

Для осветления и обесцвечивания воды обычно используют процесс коагуляции, для обеззараживания — окисление хлором. Описанная схема дает положительные результаты только в случае относительно незагрязненных водисточников, в то же время присутствие в водоемах пестицидов и других нежелательных в питьевой воде соединений достаточно реально. Как правило, в этом случае традиционная схема не обеспечивает или только частично предохраняет от попадания загрязнений в обработанную воду.

Отсутствие барьерной роли очистных сооружений наблюдалось для многих классов пестицидов, в частности для производных динитрофенола [83], фосфорорганических соединений [147–149], производных карбаминовой, тио- и дитиокарбаминовой кислот [150], производных мочевины [91], гетероциклических соединений — пиридинового ряда [151].

Исходя из химических свойств пестицидов удовлетворительных результатов при подготовке воды по традиционной схеме можно ожидать только для труднорастворимых, неионогенных веществ, присутствующих в воде в виде суспензий или частиц коллоидной степени дисперсности [116, 117, 120, 152, 153].

Реальным путем повышения эффективности удаления из воды гидрофобных пестицидов коллоидной степени дисперсности является улучшение работы очистных сооружений за счет интенсификации процесса коагуляции и отработки режима фильтрования. Поскольку процесс коагуляции всегда сочетается с последующим фильтрованием, можно ожидать некоторого дополнительного повышения эффективности обезвреживания после фильтров. В работе [147] указано, что задерживающая способность песка для ХОС и ФОС колеблется от 8 до 25 %.

По данным [154] после коагуляции и отстаивания из воды удаляется до 50 % эмульгированного и 70 % растворенного ДДТ, после фильтрования — до 90 %. В воде, содержащей помимо ДДТ нефть, эффект очистки от последней после фильтрования, если она присутствовала в растворенном состоянии, составляет 56 %, в эмульгированном — 90 %.

Изучено [155] удаление из воды небольших количеств ХОП коагуляцией при pH 6,5–7,0. В качестве коагулянта применен сульфат алюминия. При pH 7,0 и дозе коагулянта 100–110 мг/дм³ удаление изученных пестицидов из нефилтрованной воды при содержании их в воде ~100 мкг/дм³ составляет 80 %. Использование органических флокулянтов повышает степень очистки до 85–90 %. Снижение содержания пестицидов до 10 мкг/дм³ резко ухудшает надежность процесса, в этом случае не исключается проникновение пестицидов в очищенную воду.

Обработка воды коагулянтom (150 мг/дм³ сульфата алюминия) с последующим фильтрованием ее на песчаных фильтрах со скоростью 1,5–1,35 м/ч снижает содержание ДДТ на 78,8 %, полихлоркамфена (ПХК) — до 100 %, ГХЦГ на 96 % [2]. Высокий эффект очистки от ДДТ и ПХК обеспечивает применение комбинированного коагулянта (по 10 мг/дм³ сульфата алюминия и железа). Содержание далапона в воде при обработке ее сульфатом алюминия, 1,5–2-часовом отстаивании, флорировании и фильтровании снижается от 2 до 0,09 мг/дм³ и от 20 до 0,5 мг/дм³.

Следовательно, существующая на станциях водоподготовки технологическая схема в ряде случаев может удовлетворить санитарно-гигиенические требования к качеству обработанной воды или, во всяком случае, обеспечить значительное снижение содержания пестицидов в воде, что облегчит дальнейшее их удаление.

Детоксикацию пестицидов, разлагающихся в аэробных условиях, в концентрации, не превышающей 1,0 мг/дм³, можно осуществлять на медленных песчаных фильтрах, на которых сорбирующиеся пестициды разлагаются микроорганизмами биопленки. Возможность использования

сорбционной способности песка и деятельности микроорганизмов для детоксикации севина проверена и показала хорошие результаты при изучении условий сброса коллекторно-дренажных вод в Амударью [156].

Помимо коагулянтов неперменным реагентом, используемым на всех сооружениях для улучшения процесса коагуляции и обеззараживания воды, является хлор. Согласно данным работы [153] содержание фенолкарбаматов при хлорировании (рН 7) уменьшается на 10 %, фенолмочевин и анилидов — на 20–70 %. Несколько повышает эффективность обработки комбинация хлора с УФ-облучением воды. При замене хлора диоксидом хлора приведенные выше значения составляют соответственно 30 % и от 40 до 80 %.

Получены [58] положительные результаты очистки воды от тетраметилтиурамдисульфида (ТМТД) при дозе хлора 6,5 мг на 1 мг пестицида. Биологически активные метаболиты ТМТД в воде после обработки отсутствуют.

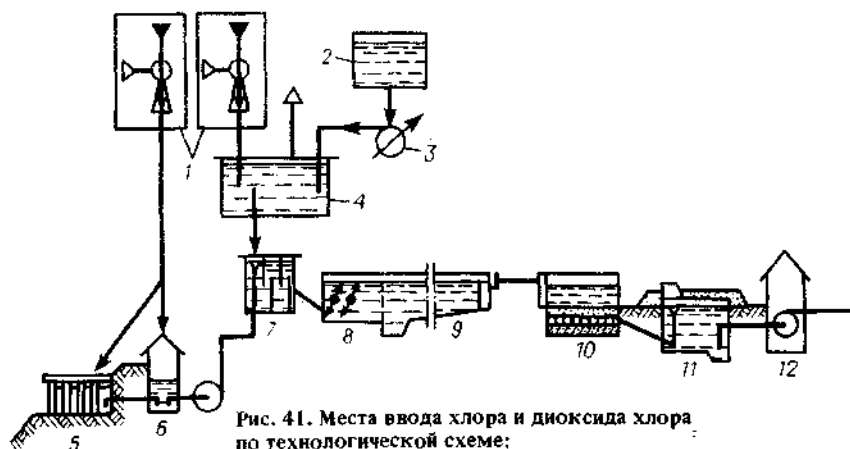
При хлорировании небольшими дозами (5–7 мг/дм³) из воды на 76–97 % удаляется паратон. Содержание фозалона при исходной его концентрации 0,065 мг/дм³ после хлорирования в среднем снижается на 90,3 %. При исходной концентрации фозалона 0,22 мг/дм³ эффективность хлорирования падает до 45,4 %, и нужный эффект очистки достигается при сочетании хлорирования с коагуляцией и фильтрованием [2].

Полученные нами данные свидетельствуют о возможности использования хлора без существенного изменения применяющегося на станциях водоподготовки режима хлорирования для деструкции легко окисляющихся серусодержащих веществ типа ТМТД, производных дитиофосфорной, дитиокарбаминовой и этиленбисдитиокарбаминовых кислот. Замена хлора диоксидом хлора усложняет состав сооружений. Возможные места ввода этих реагентов представлены на рис. 41.

Необходимость для деструкции ряда пестицидов повышенных доз хлора, а следовательно, дехлорирования воды, и, кроме того, опасность образования биологически активных продуктов взаимодействия хлора с пестицидами, естественно, ограничивают применимость этого метода при подготовке воды, используемой для хозяйственно-питьевых целей.

Наши работы и другие исследования [157–164] показали, что перспективным реагентом, обеспечивающим деструкцию пестицидов, является озон. Применение его облегчается имеющимся опытом эксплуатации озонаторных станций в составе очистных сооружений отечественных водопроводов [165].

Как правило, расход озона для полного обезвреживания воды, содержащей окисляющиеся пестициды, невелик. В случае образования токсичных продуктов реакции положительный эффект инактивации



1 — хлораторы; 2 — бак для раствора хлорита натрия; 3 — насос-дозатор; 4 — емкость; 5 — ковш; 6 — 1-й подъем; 7 — смеситель; 8 — камера реакции; 9 — отстойник; 10 — фильтр; 11 — резервуар чистой воды; 12 — 2-й подъем

достигается повышением дозы озона или увеличением времени контакта обрабатываемой воды с озono-воздушной смесью.

Использование озона в качестве деструктора пестицидов одновременно обеспечивает обесцвечивание, осветление и обеззараживание воды, что значительно снижает расход реагентов по сравнению с традиционной технологией обработки. Отмечен [166] положительный эффект озонирования воды, содержащей СПАВ — одно из наиболее распространенных загрязнений как природных, так и сточных вод. Опыты, проведенные с алкилбензолсульфонатом, показали, что продукты его деструкции менее кумулятивны, не аллержены и отличаются от исходного вещества токсидинамическими свойствами. Лимитирующим при гигиенической оценке воды, содержащей изученные ПАВ, является органолептический показатель (запах воды).

Место ввода озона по технологической схеме обработки воды, забираемой из поверхностных водоисточников, видно на рис. 42.

Как показано в работе [167] на примере озонирования природной воды, содержащей по 1 мг/дм³ хлорофоса, метафоса и карбофоса, незначительное повышение pH воды до 8,0–8,5 позволяет использовать озон для препаратов, обычно не разрушающихся озоном в разбавленных растворах. Известно, что хлорофос в разбавленных растворах с озоном не взаимодействует, поэтому повышают pH воды известкованием до значения 8,0–8,5 и выдерживают до полного окончания гидролиза хлорофоса (30 мин).

Согласно первому варианту воду обрабатывают хлором (8 мг/дм³), коагулянт (30–40 мг/дм³) и озоном (10–20 мг/дм³), продолжи-

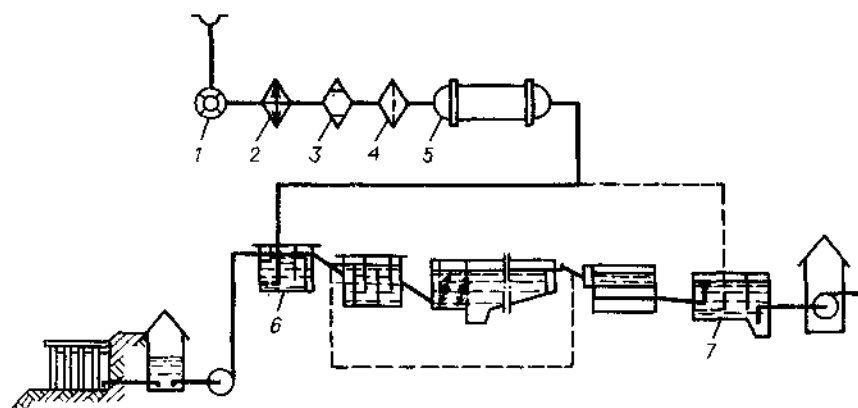


Рис. 42. Место ввода озона по технологической схеме:

1 — ротационный компрессор; 2 — холодильная установка; 3 — осушитель; 4 — фильтр; 5 — генератор озона; 6 — камера первичного озонирования; 7 — камера вторичного озонирования

тельность контакта воды с озono-воздушной смесью составляет 10 мин. Содержание пестицидов в обработанной воде не превышает ПДК ($0,01 \text{ мг/дм}^3$).

По второму варианту озон вводят в конце технологической схемы, после обработки воды хлором (5 мг/дм^3), коагулянтom (80 мг/дм^3), отстаивания и фильтрования. Это обеспечивает деструкцию ФОП при меньшем расходе окислителя (табл. 33).

Третий вариант обработки, основывающийся, как и второй, на гидролизе, коагуляции, обработке хлором и озоном, испытан в условиях повышенного загрязнения воды. В этом случае в исходной воде кроме

ТАБЛИЦА 33. Сравнительная оценка двух вариантов озонирования

Показатель	До озонирования	После озонирования в зависимости от дозы озона (в мг/дм^3)			
		1 вариант		2 вариант	
		10	20	5	10
Цветность, градусы	105	36	14	25	18
pH	8,8	8,5	8,2	8,5	8,0
Запах, баллы	5	3	2	3	2
Доза окислителя, мг/дм^3	10,8	8,5	8,3	7,2	7,0
Концентрация ФОП (в пересчете на фосфор), мг/дм^3	0,32	0,08	0,01	0,10	0,01

ФОП содержатся органические вещества, образующиеся при „цветении” воды (индол, фенол, амины, сернистые соединения, летучие кислоты, а также синтетические СПАВ). Концентрация каждого из ингредиентов колеблется от 0,5 до 1,0 мг/дм³. Воду хлорируют (5 мг/дм³), обрабатывают сульфатом алюминия (100 мг/дм³), фильтруют и озонируют. Время контакта воды с озono-воздушной смесью составляет от 10 до 20 мин. Концентрация ФОП значительно уменьшается только после озонирования и достигает уровня ПДК при дозах озона близких к 20 мг/дм³ (табл. 34). В воде после озонирования накопления токсичных соединений зафиксировано не было.

Положительные результаты озонирования получены при очистке воды от севина и пролоскура [168].

Однако в арсенале используемых пестицидов существует ряд препаратов (линдан, ГХЦГ, токсафен, эндрин, симазин и др.), надежно удаляющихся только в процессе сорбции активными углями. Так, при дозе угля, равной 5 мг/дм³, удаляется от 0,1 до 0,007 мг/дм³ токсафена, при дозе 9 мг/дм³ — от 0,3 до 0,001 мг/дм³ [2].

На перспективность применения активных углей в сочетании с коагуляцией для удаления из воды пестицидов указано в работах [169—171]. Изучение разных марок отечественных углей для удаления из воды ГХЦГ [114] показало принципиальную возможность использования для этих целей углей ОУ-А_{шел}, БАУ, КАД_{водн} и СКТ. Однако по своим адсорбционным свойствам они резко отличаются. При адсорбции в статических условиях лучшие результаты получены для крупнопористого пылевидного угля марки ОУ-А_{шел}. Для снижения содержания ГХЦГ от 0,5 до 0,02 мг/дм³ расход углей ОУ-А_{шел}, КАД, СКТ, БАУ соответственно равнялся 5; 34; 20,2 и 27,5 мг/дм³.

ТАБЛИЦА 34. Результаты обработки воды в условиях повышенной загрязненности

Показатель	Исходная вода	Вода после обработки					
		хлорирование	коагуляция	озонирование при дозах озона (в мг/дм ³)			
				4,7	8,6	22,6	45,7
Цветность, градусы	28	13	10	5	5	4	3
Запах (порог разведения)	1 : 3000	1 : 5000	1 : 400	1 : 230	1 : 230	1 : 200	1 : 50
Перманганатная окисляемость, мг О ₂ в 1 дм ³	72,8	Не определяли	54,4	59,2	52,0	48,4	46,4
Концентрация ФОП (в пересчете на фосфор), мг/дм ³	0,36	0,27	0,27	0,08	0,02	0,01	Не обнаружено

Уголь ОУ-Ащел показал лучшие результаты также при разработке технологии очистки природных вод от гербицидов триазинового ряда [146].

При „углевании” воды необходимо учитывать экранирующее действие оболочки продуктов гидролиза коагулянтов на частички активного угля, зависящее от его концентрации, дисперсности и толщины оболочки [172].

Места ввода порошкообразного угля в схеме обработки воды должны обеспечивать максимальную диффузию сорбируемых веществ к поверхности угля и требующееся время контакта с обязательным учетом общей схемы обработки воды, принятой на данной станции водоподготовки.

Как показал опыт применения углевания для дезодорации воды, подача угольной суспензии может производиться до очистных сооружений, в водоприемные колодцы первого подъема, перед смесителями и, наконец, перед фильтрами (рис. 43).

При использовании хлора для улучшения процесса коагуляции и обезвреживания воды уголь целесообразно вводить после хлора (интервал ~ 10 мин) или предусматривать возможное повышение вводимой дозы угля.

В случае частичного удаления пестицидов при коагуляции уголь лучше вводить в воду после удаления основной массы примесей и загрязнений, перед фильтрами. При подаче угля в отстойник не исключено снижение адсорбционной активности угля из-за быстрого осаждения частичек угля с хлопьями коагулянта, что требует повышенного расхода угля.

При эпизодическом применении угля перед фильтрами без ущерба для межпромывочного периода доза его не должна превышать $10\text{--}12 \text{ мг/дм}^3$, а при длительном применении — $5\text{--}7 \text{ мг/дм}^3$ [173].

Снижение дозы пылевидного угля при проведении процесса углевания обеспечивается дробным его введением в два приема: на ковше или на 1-м подъеме и в трубопроводы перед фильтрами. Действительно, если для снижения содержания ГХЦГ от $0,5 \text{ мг/дм}^3$ до ПДК ($0,02 \text{ мг/дм}^3$) в один прием требуется 34 мг/дм^3 угля КАД или $27,5 \text{ мг/дм}^3$ угля БАУ, то в случае двухступенчатого введения расход адсорбентов уменьшается до $27,0$ и $9,4 \text{ мг/дм}^3$ соответственно [114]. Для снижения концентрации дильдрина от 10 до $0,1 \text{ мкг/дм}^3$ в первом случае требуется угля 85 , во втором — 25 мг/дм^3 .

В схемах очистки воды со стабильным содержанием пестицидов целесообразнее использовать фильтры и проводить адсорбцию в динамических условиях, что резко повышает экономичность процесса за счет снижения расхода адсорбента. В зависимости от состава обрабатываемой воды такие фильтры могут быть единственным устройством или одной из составляющих общей технологической схемы, в этом случае их следует

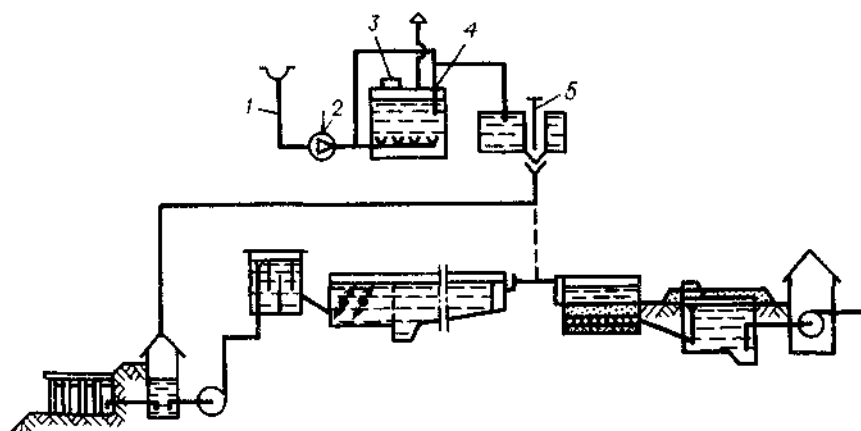


Рис. 43. Места ввода угля по технологической схеме:

1 — воздухохоборник; 2 — компрессор; 3 — бак для приготовления суспензии;
4 — эрлифт; 5 — дозатор

располагать за песчаными фильтрами. Непременным условием рационального использования угольных фильтров является тщательное предварительное осветление воды. Если песчаные фильтры не обеспечивают в должной мере это условие, введением активной кремниевой кислоты интенсифицируют процесс коагуляции. Такой вариант представлен на рис. 44.

Исследования сорбции ГХЦГ в динамических условиях показали [114], что при производительности станции водоподготовки $1000 \text{ м}^3/\text{сут}$, скорости фильтрования 20 м/ч и высоте слоя 2 м для полного удаления его из воды при исходной концентрации $C_{\text{исх}} = 0,5 \text{ мг/дм}^3$ требуется фильтр объемом 4 м^3 и диаметром $1,8 \text{ м}$. Расход угля КАД на одну загрузку — $1,6 \text{ т}$. Время защитного действия фильтра $t = 300 \text{ сут}$. Средний объем воды, очищаемый 1 кг угля, $V = 187 \text{ м}^3$. Для симазина с $C_{\text{исх}} = 1 \text{ мг/дм}^3$ в аналогичных условиях $t = 24 \text{ сут}$, $V = 15 \text{ м}^3$ [146].

Практически полное удаление линдана ($C_{\text{исх}} = 0,4\text{--}11 \text{ мг/дм}^3$) при использовании угольных фильтров описано в работе [174].

При малых равновесных концентрациях пестицидов в воде, пренебрегая достижением максимальной адсорбционной емкости угля, можно добиться удаления из водных растворов не только ХОП, но и пестицидов других классов.

В работе [175], комбинируя процесс хлорирования, коагуляции, интенсифицированной введением полиакриламида, и фильтрования воды через песок и антрацитовую крошку, при обработке воды, загрязненной ФОП, достигли удовлетворительных органолептических свойств

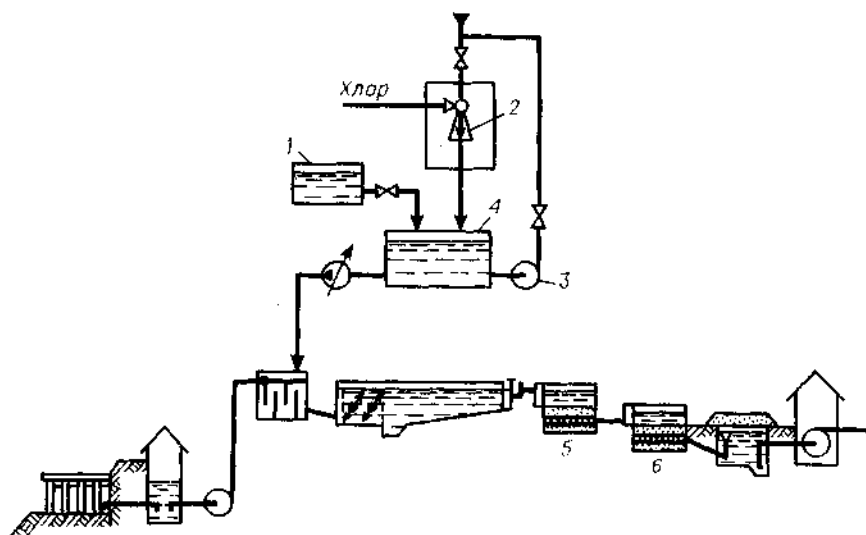


Рис. 44. Схема обработки воды с помощью угольных фильтров:

1 — бак для раствора силиката натрия; 2 — хлоратор; 3 — циркуляционный насос; 4 — бак для приготовления раствора активной кремниевой кислоты; 5 — песчаный фильтр; 6 — угольный фильтр

и химического состава обработанной воды при одновременном отсутствии токсичности.

Процесс осуществлен следующим образом: исходную воду предварительно хлорируют дозами хлора 3–4 мг/дм³, обрабатывают полиакриламидом или ВА-2 (2–3 мг/дм³), сульфатом алюминия (30–40 мг/дм³), отстаивают в течение 1,5–2 ч, фильтруют через песок и антрацитовую крошку и снова хлорируют до содержания остаточного хлора 0,3–0,5 мг/дм³.

Расход (в г/дм³) углей разных марок, необходимый для снижения содержания некоторых ФОП от 1 мг/дм³ до ПДК, приведен ниже:

Пестициды	ОУ-А	АГН	АГ-5
Дихлорофос	0,012	0,027	0,024
Карбофос	0,021	0,015	0,024
Фосфамид	0,014	0,039	0,020
Хлорофос	0,011	0,025	0,021

Описан (а. с. 912661 СССР) способ очистки природной воды от пестицидов, в котором вместо угля предложен сорбент состава, % (по массе):

Глинозем	77–79	Бактеризованная травяная мука	2–4
Мелкодисперсный торф	16–18	Аммонийная селитра	1–3

Трудности, встречающиеся на практике при использовании традиционной схемы очистки природной воды от пестицидов, объясняются не только невысокой ее эффективностью в отношении многих из этих соединений, но и возможным присутствием в воде пестицидов разных классов, как это имеет место, например, при обработке хлопковых плантаций поочередно хлорорганическими и фосфорорганическими соединениями.

В настоящее время можно сделать однозначные выводы о перспективности окислительно-адсорбционных методов для обезвреживания многих пестицидов при их совместном присутствии в природных водах.

В отсутствие централизованного водоснабжения приобретают большое значение, особенно в сельских местностях, мобильные установки. Такая установка описана в работе [176]. Она состоит из электрокоагулятора, антрацитового, ионитового (анионит ЭДЭ-10 П, катионит КУ-1) и угольного (уголь марки СКТ-1) фильтров, а также бактерицидного аппарата ОВ-1 П с лампой БУВ-30.

Проверка ее эффективности осуществлена на примере технического препарата 2,4-Д, содержание которого в воде равнялось 1 мг/дм³ (близко к ПДК), 3 и 10 ПДК. Лучшие результаты, как и следовало ожидать, получены при фильтровании воды через активный уголь. Степень очистки при этом возрастает до 80 %.

Гигиеническая оценка обезвреживания природных вод окислительно-адсорбционным методом осуществлена в натурных условиях на одной из городских водоочистных станций [177]. Озонирование воды проводят дозами озона от 9 до 13 мг/дм³ при времени контакта 8 мин. Озонированную воду фильтруют через угольный фильтр, загруженный активным углем марки АГМ. Скорость фильтрования изменяют от 5 до 10 м/ч. После фильтров, для обеспечения эпидемиологической безопасности, воду хлорируют. Длительное употребление животными воды, обработанной по такой схеме, не вызывает изменений в функциональном состоянии изучаемых органов и систем. Вода характеризуется удовлетворительными гигиеническими показателями.

При разработке комбинированной технологии очистки природных вод от пестицидов, осуществляемой на крупных стационарных сооружениях, следует учитывать взаимосвязь, существующую между принятым базовым процессом очистки и дополнительно введенными методами, что позволит наряду с обезвреживанием пестицидов интенсифицировать базовый процесс и расширить круг удаляемых при очистке примесей и загрязнений без ощутимого удорожания стоимости очистки.

При создании комбинированной технологии очистки воды от пестицидов на мобильных небольших установках выбор узлов технологической схемы должен по возможности обеспечивать помимо обезвреживания пестицидов и другие требования, предъявляемые к качеству воды. Поскольку даже в случае такого сильного окислителя, как озон,

деструкция пестицидов не всегда протекает до полной их минерализации, решение об использовании окислительного метода в схеме очистки воды хозяйственно-питьевого назначения должно приниматься на качественно новой основе, учитывающей токсикологическую характеристику продуктов взаимодействия с окислителями не только удаляемого препарата, но всех присутствующих в воде органических соединений. Окончательные рекомендации при использовании окислительных методов должны выдаваться только после проведения токсикологических исследований на модельных растворах, имитирующих состав исходной воды, затем проверенных на реальной воде, поступающей на обработку.

9.2. ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ПЕСТИЦИДОВ

Обезвреживание сточных вод на предприятиях, производящих пестициды, в отдельных случаях может осуществляться на основе технологий, применяющихся на данном производстве, путем незначительной корректировки режима технологических процессов. Однако, как правило, оно требует разработки специальных методов, обеспечивающих не только возможность сброса очищенной воды, но и ее многократного использования в производственных процессах.

Биохимические процессы, осуществляемые микроорганизмами активного ила при повсеместно используемой биологической очистке производственных сточных вод, не всегда можно применять для очистки воды от пестицидов, поскольку получаемые при этом результаты не однозначны. Так, если трикрезилфосфат и дифенилфосфат биохимически окисляются, деструкция паратиона требует длительного времени пребывания в аэрационных бассейнах, трибутил- и трифенилфосфат окисляются слабо или вовсе не окисляются [178].

Положительные результаты биологической очистки, позволившие направить очищенные сточные воды производства тиофоса и метафоса на городскую станцию очистки, описаны в работе [179]. Окисляемость исходных сточных вод 3 г/дм^3 , рН 2, кроме того, в них присутствуют различные соли и взвешенные вещества в концентрации 16 и 27 г/дм^3 соответственно. До биологической очистки стоки хлорируют, нейтрализуют до рН 7,3 и отстаивают. Содержание взвешенных веществ после биологической очистки снижается до 60 мг/дм^3 , значение ХПК — до 100 мг/дм^3 , концентрация тиофоса — $0,1 \text{ мг/дм}^3$, *n*-нитрофенола — 1 мг/дм^3 .

Возможность биохимической деструкции хлорофоса активным илом при концентрации последнего в пределах $25\text{--}500 \text{ мг/дм}^3$ показана в работе [180]. Предварительная адаптация микрофлоры позволила значительно интенсифицировать этот процесс.

Целесообразным решением обеззараживания сточных вод от пестицидов является создание локальных установок, основанных на использовании интенсивных технологий, обеспечивающих сброс очищенных сточных вод в общий производственный сток или возврат их в производство. Возможность создания таких технологий значительно шире, нежели для природной воды, так как объем подлежащих очистке сточных вод меньше, а концентрация пестицидов в них выше. Облегчаются при этом также условия варьирования температуры, давления, значения pH, доз реагентов и длительности контакта с водой. Расширяется и круг используемых в процессе очистки материалов, в частности синтетических сорбентов и др.

В настоящее время обезвреживание пестицидов в сточных водах базируется на использовании реагентного и огневого методов. При реагентной очистке сточные воды выдерживают в ямах-приемниках с соответствующими реагентами или их смесью (если присутствуют пестициды разных классов) в течение 3 ч. Концентрации вводимых реагентов составляют: едкий натр — 2 кг/м^3 , кальцинированная сода — 2 кг/м^3 , хлорная известь — 1 кг/м^3 , оксид кальция — 1 кг/м^3 [2, 181]. Эффективность очистки характеризуется следующими данными:

Пестициды	Реагент	Эффективность очистки, %
Фосфорорганические	Хлорная известь	90–100
Хлорорганические	Едкий натр, кальцинированная сода	70–90
Пропанид	Хлорная известь	70
Соли 2,4-Д	Кальцинированная сода	70
Севин	Едкий натр	100
ТМТД	Оксид кальция	90

Реагентный метод легко осуществим, но сопровождается засолением очищенной воды и не гарантирует полного обезвреживания пестицидов. В последнем случае сброс частично очищенных сточных вод допускается только после их разбавления водой до предельно допустимого содержания пестицидов. Отстоявшийся осадок, загрязненный пестицидами, обрабатывают кашицей хлорной извести, после чего он подлежит захоронению или сжиганию.

В жарких районах страны для обезвреживания пестицидов могут быть использованы испарительные площадки с водонепроницаемой основой. Сточная вода, проходя площадки, испаряется; образующиеся пары сжигают. Испарительные площадки применяют на аэродромах сельскохозяйственной авиации.

При огневом обезвреживании пестицидов распыленную сточную воду вводят в продукты горения топлива. При этом вода испаряется,

а содержащиеся в ней органические загрязнения подвергаются термическому разложению и окислению. В случае обезвреживания сточных вод, содержащих летучие органические вещества, образовавшиеся топочные газы поступают в котел-утилизатор, а затем выводятся в атмосферу. Минеральные примеси улавливаются в специальной камере в виде твердых частиц или плава либо же уносятся с топочными газами. В качестве реакторов используют шахтные, камерные, барабанные вращающиеся, циклонные печи, топки котельных агрегатов [182]. Наиболее эффективными являются циклонные печи, чаще всего вертикальные (рис. 45), представляющие собой закрытые цилиндрические футерованные камеры с установленными тангенциально к внутренней цилиндрической поверхности горелками (2–4 шт.), ниже которых расположены от 4 до 12 шт. форсунок для подачи сточной воды. Отношение высоты реактора к диаметру составляет 2–2,5.

Благоприятные условия для тепло- и массообмена между топочными газами и распыленной сточной водой разрешают проводить процесс горения с высоким тепловым напряжением при малых тепловых потерях и минимальном избытке воздуха.

Гигиеническая эффективность работы шахтных и циклонных печей сжигания изучена [183] на примере жидких промышленных отходов производства ФОП (метилмеркаптофоса, бутифоса, метафоса и карбофоса). Сжигание сточных вод производств бутифоса, метафоса и метилмеркаптофоса осуществляют в шахтной печи. Топочные газы сбрасывают в атмосферу, расплавленные соли направляют в солерастворитель. Опыты показали, что при ХПК сточных вод $92,7 \text{ г/дм}^3$ и оптимальных режимах работы печи с топочными газами в атмосферный воздух поступает

до 0,2 кг метилмеркаптофоса. При ХПК $349,4 \text{ г/дм}^3$ общее содержание метилмеркаптофоса в воздухе в течение 1 ч достигает 0,7 кг. При таких же режимах работы печи в атмосферный воздух сбрасывается до 6 кг в 1 ч оксида фосфора (V). Учитывая высокую токсичность неорганических соединений фосфора, образующихся

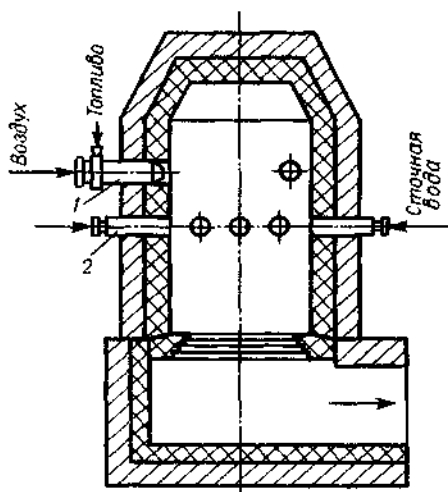


Рис. 45. Схема вертикальной циклонной печи для огневого обезвреживания сточных вод, не образующих расплава минеральных солей:

1 – горелка предварительного смешения; 2 – центробежные механические форсунки

при термическом окислении ФОП, при использовании печей сжигания необходимо предусматривать дополнительную очистку топочных газов от этих соединений.

При соблюдении в реакторах оптимального технологического режима, удельной нагрузки объема, уровня турбулентности, дисперсности распыливания сточных вод и прочих условий метод огневого обезвреживания обеспечивает высокую надежность очистки. Однако необходимость обезвреживания выбросов и улавливания минеральных веществ при сжигании сточных вод, содержащих не только органические, но и минеральные вещества, усложняет и удорожает очистку сточных вод. Стоимость обработки 1 т сточной воды этим методом колеблется от 8 до 12 руб.

Как уже указывалось, технология очистки промышленных сточных вод от пестицидов определяется многими факторами: свойствами присутствующих препаратов, задачами процесса очистки, т. е. требованиями к ее глубине, производительностью очистных сооружений, местными условиями и т. д.

Установки для очистки сточных вод должны отличаться простотой конструкции, максимальной сборностью сооружений, минимальным объемом строительных работ, простотой обслуживания.

Обеспечение требуемой степени очистки может достигаться несколькими путями: изменением режима процесса или процессов, используемых на производстве, введением новых методов как основы процесса, если вода загрязнена одним или смесью пестицидов близких по составу и наконец созданием комплексной схемы, удовлетворяющей всем, предъявляемым к качеству воды, требованиям. Последнее, как будет показано ниже, является единственно приемлемым решением в случае обезвреживания воды, загрязненной сложной смесью пестицидов.

Одним из основных методов очистки сточных вод или предварительным приемом, облегчающим последующее удаление загрязнений, может быть гидролиз. Так, хлорофос, трихлорметафос, карбофос в среде близкой к нейтральной разлагаются на 50 %. При pH 11 период их полуразложения не превышает 1,5 сут [25]. Гидролиз эфиров тио- и дитиофосфорных кислот [178] при 100 °С и кислотности раствора 60—70 г/дм³ в пересчете на хлороводород в течение 2 ч обеспечивает их минерализацию на 60—70 %. Исследования (а. с. 152629 СССР) показали, что при очистке сточных вод производства октаметила гидролиз при содержании последнего 2,5—3 % в 1 н. растворе соляной кислоты и 100 °С заканчивается за 15 мин. В результате гидролиза октаметила, содержащегося в растворе хлоргидрата триэтиламина, в производство возвращается 75 кг диметиламина на 1 т готового продукта. Установлено [125], что при pH 9,8 и 1,2 в результате гидролиза быстро разлагается бутиловый эфир 2,4-Д, образуя 2,4-Д, ПДК которой в 2 раза выше по сравнению с ПДК ее бутилового эфира.

На использовании процесса гидролиза основана очистка сточных вод завода по производству пестицидов [184]. Сточную воду с pH 1–13 подают в усреднители-нейтрализаторы, рассчитанные на время пребывания воды в течение 24 ч. Продувка воздухом способствует удалению из воды метанола и других летучих растворителей; затем воду направляют в отстойники, где в течение 24 ч происходит отделение осадка, после чего ее спускают в канализацию, а подсушенный на иловых площадках осадок сбрасывают в отвал.

Сточную воду, содержащую фунгициды класса дитиокарбаматов с исходным значением ХПК $2,8 \text{ г/дм}^3$, предложено (пат. 66786 СРР) подвергать гидролизу в течение 6–8 ч в присутствии минеральной кислоты при pH 2–3. Слой сероуглерода удаляют и используют, а остатки его в сточной воде отдувают при перемешивании в кислой среде азотом при 50°C . ХПК воды в результате обработки снижается на 84 %.

Щелочной гидролиз используют также для разложения соединений типа натриевой соли диизопропилтиокарбаминовой кислоты с последующей отгонкой амина [185].

Поскольку скорость гидролиза увеличивается с ростом температуры, перспективность использования этого процесса для деструкции пестицидов значительно возрастает в жарких районах страны.

Процесс коагуляции при очистке сточных вод от пестицидов осуществляют с помощью традиционных для водообработки алюминиевых или железных коагулянтов, наряду с ними применяют гидроксид кальция. Для удаления дитиокарбаматов в широком интервале pH предложено (пат. 58–14272 Япония) использовать водорастворимые соли меди (сульфат, хлорид, нитрат) или железа (II) и (III). pH регулируют соляной или серной кислотой, КОН или NaOH. Обработку можно производить в диапазоне температур от -10 до 100°C . Возможна регенерация реагентов. Отмечена низкая стоимость метода.

Для разрушения пестицидов рекомендуют применять пары металлов, из которых один является катализатором. В качестве реагента предложены Zn, Al, Fe, Cd, Mg, в качестве катализаторов — Cu, Ag. В частности, для ДДТ рекомендована пара Zn–Cu (pH 1,5–4,0) (пат. 3737384 США).

Значительного повышения степени обеззараживания и ускорения процесса очистки добились (а. с. 607783 СССР) при обезвреживании сточных вод, содержащих тетраметилтиурамдисульфид, заменив карбонат натрия гидроксидом кальция. Способ позволяет очищать сточные воды, содержащие ТМТД как в растворенном виде, так и в виде суспензии. Степень обезвреживания через 3,5 ч достигает 99,9 %.

Согласно [186] при дозе $\text{CaO } 7\text{--}14 \text{ г/дм}^3$ с добавкой FeSO_4 при времени отстаивания 1 ч удаляется от 97 до 99 % ДДТ при исходном его содержании, равном 1 мг/дм^3 . Близкие результаты, в случае применения извести для удаления ДДТ, получены в работе [187].

Очистка сточных вод (образующихся в объеме 22 м³ на 1 т препарата ДНОК), содержащих 40–50 г/дм³ серной кислоты и 2–3 г/дм³ органических нитрооксисоединений, основана на их восстановлении [188]. Сточные воды пропускают через последовательно соединенные колонны с насадкой из железной стружки, затем кислую воду, содержащую сульфат железа (II), нейтрализуют известковым молоком. Содержание щелочи в сточной воде после нейтрализации составляет 1–1,5 г/дм³. Поскольку отфильтровать воду от гидроксида железа (II) не удастся, ее направляют в накопитель и после отстаивания она поступает на биологическую очистку.

Как показано ранее, одним из основных продуктов, образующихся при обработке хлором пестицидов — производных нитрофенола, является хлорпикрин. В связи с этим представляют интерес работы, связанные с его обезвреживанием. К числу таких исследований относится работа [189], в которой использованы реакции окисления-восстановления. Очистке подвергают сточные воды, образующиеся на стадии дистилляции хлорпикрина. Объем сточных вод на 1 т готового препарата составляет 90 м³. В них содержится 76–83 мг/дм³ хлорпикрина, 80 мг/дм³ пикриновой кислоты, 1600–2400 мг/дм³ гипохлорита кальция. Согласно технологической схеме сточные воды из приемной емкости подают насосом в аппарат для разложения гипохлорита кальция, куда одновременно из мерника поступает раствор железного купороса. После 3-часового перемешивания и разложения гипохлорита сточную воду направляют в аппарат, где в течение 6–8 ч она перемешивается с раствором железного купороса и просеянной железной стружкой. В аппарате хлорпикрин восстанавливается до метиламина, хлорпикриновая кислота — до триаминофенола. Метиламин отсасывается в аппарат, заполненный раствором нитрита натрия и соляной кислотой, где в течение 2,0–2,5 ч разлагается с образованием метилового спирта. Степень восстановления нитросоединений достигает 81 %. Сточные воды после восстановления и метиловый спирт направляют в аппарат для окисления, в котором они перемешиваются с раствором гипохлорита кальция в течение 1,5 ч. После отстаивания в отстойнике они поступают в сборник очищенной воды, а осадок перекачивается в накопитель. Очищенные сточные воды могут быть использованы в технологическом процессе на стадиях приготовления растворов и дистилляции. Экономический эффект от внедрения составляет 122,84 руб. на 1 т продукта.

Для обезвреживания пестицидов в сточных водах окислительным методом в качестве окислителей изучены хлор, хлорная известь, диоксид хлора, озон, пероксид водорода и др.

Описан [190] способ локальной очистки сточных вод от ФОС на пилотной установке производительностью 150 м³/сут, включающий: дистилляцию, хлорирование для удаления алкилзамещенных дитио- и тиофосфорных кислот (образующиеся при этом дисульфиды отделяли

фильтрованием, полученные осадки сжигали) и адсорбцию на фильтрах с активным углем. Степень очистки сточных вод достигает 99,9 %. Из элюатов после регенерации адсорбента дистилляцией извлекают ценные компоненты.

При очистке хлором сточных вод от ксантогенатов [191] последние окисляются до сульфатов. При недостатке хлора наряду с сульфатами образовывается элементарная сера. Время контакта составляет 15 мин, расход хлора — 3,5 мг на 1 мг ксантогената.

Детальная разработка технологии очистки сточных вод производства фунгицида — поликарбамина активным хлором описана в работах [192, 193]. Состав сточных вод (в г/дм³) приведен ниже (pH 4,7–7):

Сухой остаток	25,0–46,0	Этилентимочевина	0,06–1,9
Сульфат-ионы	17,0–31,4	Этиленбисдитиокарбамина	0,04–1,15
Ионы аммония	3,6–3,9	новая кислота	
Ионы цинка	0,009–1,00		

В пересчете на сероуглерод:

Свободный сероуглерод	0,006–0,28
Этилентимочевина	0,017–0,53
Этиленбисдитиокарбаминавая кислота	0,032–0,82
Другие сераорганические примеси (этиленбистиураммонисульфид, имидазолинди- сульфид-2)	1,13–1,56
ХПК _{бихр}	1,84–4,7
БПК ₅	0,11–0,73

Химический метод очистки предусматривает осаждение цинка в виде сульфида, отдувку или термическую десорбцию аммиака из щелочного раствора, окисление органических примесей и остаточных количеств аммиака хлором. Сточная вода после отдувки аммиака содержит до 5 г/дм³ ионов аммония, а из органических примесей в основном этилентимочевину (2,5 г/дм³), образующуюся из этиленбисдитиокарбаминавой кислоты.

При термической десорбции аммиака разложение аммониевой соли этиленбисдитиокарбаминавой кислоты осуществляют путем барботажа воздуха (до нейтральной реакции среды) через очищаемую от аммиака воду.

При проведении процесса в кислой среде (pH ~ 4), времени контакта 1,5–2,0 ч при дозах хлора, отвечающих полной хлоремкости раствора, степень очистки сточных вод от серосодержащих примесей достигает 100 %, по ХПК_{бихр} не превышает 48–64,5 %. Повышение степени очистки по ХПК_{бихр} до 90–94 % требует 1–1,3-кратного избытка хлора. Остаточное значение ХПК_{бихр} объясняется присутствием в воде мочевины и этиленмочевины.

Технико-экономическая оценка метода при использовании термической десорбции аммиака и утилизации аммиака и сульфида цинка показала, что капитальные затраты на очистку 1 м³ сточных вод составляют 0,54 руб., эксплуатационные — 0,53 руб., с избытком хлора — 0,67 руб.

Стоимость капитальных затрат могла быть снижена при изменении состава сырья для получения поликарбацина, в частности при замене сульфата цинка его оксидом или гидроксидом. Снижение эксплуатационных затрат также могло быть достигнуто при использовании остаточного „активного“ хлора (до 2,5 г/дм³) для окисления органических примесей, например в хозяйственно-фекальных стоках.

В сточных водах нефтехимических производств, содержащих нитрофенол и его производные, очистку проводят в кислой среде диоксидом хлора, разрушающим динитрофенолы до бесцветных и менее токсичных соединений, которые затем поступают на биологические сооружения. Степень очистки достигает 98 % (а. с. 2933284 ФРГ).

При окислении фунгицида цинеба хлорной известью его разложение на 95 % наблюдается уже в усреднителе [194].

Разработка технологии очистки сточных вод от протравителя семян — фентиурама, защищающего их от болезней и почвообитающих вредителей, осуществлена в работе [195]. Фентиурам представляет собой комбинированный препарат, состоящий из смеси ТМТД — 40 %, ГХЦГ — 20 %, 2,4,5-трифенолята меди (ТХФМ) — 10 % и каолина — 30 %. Суточный объем сточных вод, образующихся в процессе дегазации оборудования, составляет в среднем 0,25 м³, содержание фентиурама в них колеблется от 0,05 до 2,0 кг/м³. Помимо протравителя сточная вода содержит 0,25 кг/м³ хлорной извести и 0,8 кг/м³ кальцинированной соды, а также механические примеси в виде торфяной и хлопковой пыли (0,55 кг/м³). Исследование проведено на модельном растворе:

Температура, °С	25	Концентрация, мг/дм ³ :	
pH	7,2	хлорная известь	250
Концентрация, мг/дм ³ :		кальцинированная сода	800
ТХФМ	110	Цвет	Темно-коричневый
ТМТД	400		
ГХЦГ	200	Запах	
каолин	290	характер	Фенольный
торфяная и хлопковая	500	интенсивность	1 : 830
пыль		Прозрачность	Мутная

Применение в качестве реагентов оксида кальция и хлорной извести позволяет совместить процессы осветления и обезвреживания.

Исходный раствор, представляющий устойчивую суспензию красноватого цвета с характерным запахом фенола, обрабатывают оксидом кальция (1,2 г/дм³) и хлорной известью из расчета 3,5 г активного хлора на 1 г фентиурама. Это количество реагентов обеспечивает глубокое разложение ТМТД и максимальное удаление ТХФМ и ГХЦГ. Гидроксид

вносят в виде прозрачного насыщенного раствора, хлорную известь – в форме однородной кашицы. Смесь перемешивают и отстаивают, через 1 ч в растворе наблюдается слабая муть, через 2 ч – раствор становится прозрачным. При контактировании сточной воды с реагентами основная масса химических загрязнений практически устраняется в течение 7 сут (табл. 35). Для дезодорации воды, удаления ГХЦГ и остаточного хлора применяют уголь. Количество угля для доочистки составляет 4,6 г на 1 м³ сточной воды. Воду можно использовать для технологических нужд производства. Рыхлый белый осадок после 7 сут отстаивания, состоящий из труднорастворимых в воде соединений кальция, следовых количеств ТХФМ, ГХЦГ и незначительных количеств солей меди, периодически удаляют из резервуара механическим способом и вывозят в места, согласованные с санитарной службой.

Глубокое разрушение загрязнений и надежное обезвреживание сточных вод при небольшом расходе реагента наблюдается при использовании озона [196–198]. В работе [199] описаны положительные результаты применения озонирования для деструкции ХОП, ФОП, карбаматов и дитиокарбаматов, полученные при разработке методов удаления пестицидов из природных и сточных вод в НРБ. Процесс очистки автоматизирован.

Исследована [200] возможность применения озона при очистке сточных вод производства гексахлорана. Сточные воды содержат (в мг/дм³): гексахлоран – 100–120, эфироивлекаемые органические примеси (ЭОП) – 150–250, хлор – 10–50, а также соли Fe(III) и Al; рН 2,2; ХПК ≈ 800 мг/дм³.

Резкое снижение концентрации органических примесей происходит при подщелачивании сточной воды до рН 8,5 в результате их осаждения

ТАБЛИЦА 35. Эффективность очистки сточной воды от фентиурама

Показатель	Время отстаивания, сут						Обработка АУ
	1	2	5	7	14	30	
рН	12,2	12,2	12,0	12,0	11,5	11,0	10,4
Запах (интенсивность)	1 : 710	1 : 700	1 : 700	1 : 650	1 : 500	1 : 400	2 балла
Концентрация, мг/дм ³ :							
ТМТД	0,05	Следовые количества		Не обнаружен			
ГХЦГ	0,2	0,2	0,05	Следовые количества		Не обнаружен	
ТХФМ	1,0 0,40	0,35	0,05	То же 0,03		„	
активный хлор	905	838	481	385	258	199	Не обнаружен

гидроксидами железа и алюминия: ЭОП — до 30, ГХЦГ — до 16 мг/дм³; ХПК уменьшается до 608 мг/дм³. После осветления и озонирования в течение 2 ч озono-воздушной смесью, содержащей 12,4–15,9 мг/дм³ озона, степень очистки по ГХЦГ составляет 90 %, по ЭОП — 95 %.

Технология обезвреживания озонoм севинсодержащих сточных вод, образовавшихся в результате смывов с оборудования и полов, отходов из лаборатории, поглотительных вод вентиляционных скрубберов и т. д., разработана в работе [201]. Стоки содержат ряд органических веществ, среди которых наиболее токсичными являются: севин, α -нафтол, ароматические и алифатические амины. Концентрация всех загрязнений обычно не превышает 0,1 кг/м³, расход — 80 м³/сут. Предварительные исследования показали, что в ряду окислителей озон — хлор — пероксид водорода — перманганат калия наибольший эффект очистки обеспечивает озон. Полное разложение севина до нетоксичных веществ достигается при расходе озона 0,5 мг на 1 мг органического вещества.

Опыты проведены на модельных растворах, имитирующих воду после мытья полов и оборудования на предприятиях, производящих пестициды. Состав растворов (в мг/дм³): севин — 20, α -нафтол — 10, диметиланилин — 10, триэтиламин — 20, диметилмочевина — 10. Перманганатная окисляемость — 105 мг/дм³.

Озонирование осуществлено на лабораторной озонаторной установке барботажного типа при скорости подачи озono-воздушной смеси 0,7–1,3 дм³/мин, концентрации озона 15–18 мг/дм³ и температуре 20–22 °С. Модельные растворы приготовлены на водопроводной воде (рН 7,8–8,0). Кинетика окисления органических веществ при разной скорости подачи озона приведена на рис. 46, данные о потреблении озона этим же раствором — на рис. 47.

Быстрота разрушения исследуемых веществ в воде определяется не только природой этих соединений, но и скоростью поступления озона в реактор, что характерно для реакций, протекающих в диффузионно-кинетическом режиме. Наиболее интенсивное снижение концентрации органических веществ отмечено в первые 15 мин. Однако по мере озонирования в растворе накапливаются трудноокисляемые продукты деструкции, для разложения которых следует увеличить время контакта до 1 ч. Требуемая глубина очистки достигается при расходе озона 240 мг/дм³. Удельный расход озона составляет 2,4 мг на 1 мг органического вещества. Значение перманганатной окисляемости не превышает 10 мг О₂ в 1 дм³, содержание севина — 0,1 мг/дм³.

Аналогичные опыты проведены в проточно-барботажной колонне (диаметр колонны — 8 см, высота — 80 см). Сточная вода из резервуара вместимостью 25 л непрерывно поступает в абсорбер для озонирования. Заданная скорость подачи воды обеспечивает контакт ее с озono-воздушной смесью в течение 1 ч.

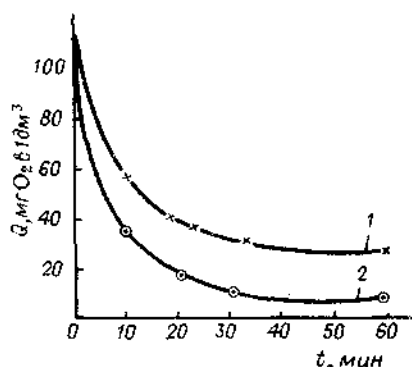


Рис. 46. Зависимость перманганатной окисляемости сточной воды (Q) от времени озонирования

Скорость подачи озono-воздушной смеси, $\text{дм}^3/\text{мин}$: 1 — 0,7; 2 — 1,3

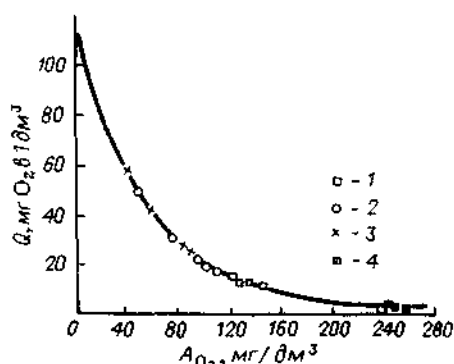


Рис. 47. Зависимость перманганатной окисляемости сточной воды от содержания поглощенного озона при озонировании в проточно-барботажной колонне

Скорость подачи озono-воздушной смеси, $\text{дм}^3/\text{мин}$: 1 — 2,5; 2 — 1,3; 3, 4 — 0,7

Абсорбер работает по принципу противотока, обрабатываемая вода подается в верхнюю часть абсорбера. Постоянство параметров озono-воздушной смеси обеспечивается стабильностью подаваемого напряжения. Озон из отработанной смеси поглощается водными растворами иодида калия.

Результаты обработки сточной воды озоном в проточно-барботажной колонне представлены ниже:

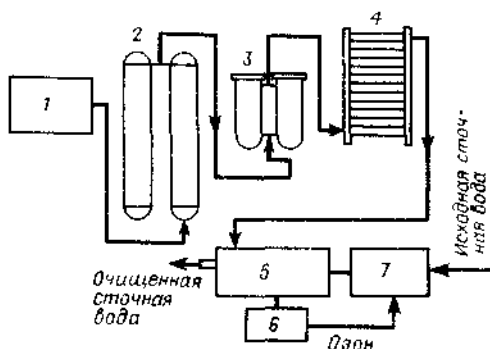
Продолжительность работы установки, ч	Содержание поглощенного озона, $\text{мг}/\text{дм}^3$	Перманганатная окисляемость после озонирования, мг O_2 в 1 дм^3
2	268,7	9,7
4	248,1	10,2
6	250,8	9,3
8	260,0	9,8

Уменьшение потерь окислителя можно обеспечить путем его повторного использования.

Полученные данные легли в основу предлагаемой схемы обработки севинсодержащих сточных вод озоном (рис. 48), согласно которой сточные воды, содержащие севин, поступают в сборник-усреднитель, откуда насосом подаются в абсорберы на обезвреживание. Сжатый воздух для питания озонаторов с содержанием влаги $0,05 \text{ г}/\text{м}^3$ поступает от общезаводской сети. Отработанный воздух направляется на рекупера-

Рис. 48. Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод озонном:

1 – блок получения и охлаждения воздуха; 2 – блок осушки воздуха; 3 – пылевые фильтры; 4 – озонаторы; 5 – абсорбер; 6 – рекуперационная камера; 7 – накопитель



цию в накопитель сточных вод. Технологическая схема предусматривает как непрерывную, так и периодическую работу абсорберов. В первом случае абсорберы работают параллельно.

На основании полученных данных проведена оценка технологической стоимости озонирования разбавленных сточных вод производства нафтилкарбамата. При суточном их объеме 80 м^3 и суммарном содержании примесей 70 мг/дм^3 , при себестоимости 1 кг озона, равной 0,6 руб., стоимость обезвреживания сточных вод составляет 0,1 руб./ м^3 .

Сравнительная оценка различных окислителей при обезвреживании метафоса (10 мг/дм^3) и фосфамида (50 мг/дм^3) описана в работе [202]. В качестве окислителей использованы озон, хлор, перманганат калия и пероксид водорода с последующим УФ-облучением. Источником УФ-лучей служат аргоно-ртутные лампы низкого давления типа БУВ-15. Толщина обрабатываемого слоя воды составляет 10 мм, расстояние от источника облучения – 10 см. Время контакта раствора с окислителями 1–1,5 ч. Для удаления примесей, присутствующих в технических препаратах, применяют сульфат алюминия. Наименее пригодными для обезвреживания ФОС оказались хлор (требуются большие дозы реагента, а продукты хлорирования обладают интенсивным запахом) и перманганат калия. Близкие результаты получены для озона и пероксида водорода с УФ-облучением (табл. 36).

Использование озона обеспечивает удаление из сточных вод не только пестицидов, но и других органических веществ, присутствующих в них, например СПАВ и нефтяных кислот [203].

В работе [204] изучена деструкция пестицидов в сточной воде под действием озонирования и УФ-облучения. Опыты проведены на пилотной установке, вода после фильтрования поступает в стеклянный сосуд объемом 1500 мл (диаметр 80 мм, высота 500 мм), в центре которого размещена 40-ваттная УФ-лампа. Доза озона колеблется от 20 до 80 мг/дм^3 . Время облучения достигает 5 ч. Озонирование раствора (1500 мл) дозой озона 60 мг/мин при 2-часовом облучении снижает содержание этиленбромида, дибромтрихлорпропана и диазинона

ТАБЛИЦА 36. Сравнительная оценка действия различных окислителей

Окислитель	Расход окислителя, мг/дм ³	Остаточное содержание пестицида, % к исходному	Остаточное содержание Р=О-аналога, % к исходному	Эффект дезодорации
Метафос (C ₀ = 10 мг/дм ³)				
Озон	5,0	Не обнаружен	Не обнаружен	Полная дезодорация
Пероксид водорода + УФ-облучение	2,8	„	„	Уменьшение интенсивности запаха Р в 40 раз
Хлор	1,3	80	20	То же, в 3 раза
	13,5	Не обнаружен	9	То же, в 20 раз
Перманганат калия	6,0	40	60	То же, в 2 раза
Фосфамид (C ₀ = 50 мг/дм ³)				
Озон	4,6	2	Не обнаружен	Уменьшение Р в 50 раз
Пероксид водорода + УФ-облучение	1,6	Не обнаружен	„	То же, в 40 раз
Хлор	0,3	100	„	То же, в 65 раз
	21,0	Не обнаружен	„	Сильный запах хлорамина
Перманганат калия	0,5	100	„	Уменьшение Р в 2,5 раза

соответственно на 97, 86 и 98 %. Технологическая схема УФ-озонирования включает фильтрование, обработку воды гидроксидом кальция с последующим отстаиванием, окисление в реакторе озоном с одновременным облучением. Осадки из отстойника направляют в отвал. Кислород и озон, выходящие из реактора, повторно используют в цикле получения озono-кислородной смеси.

Для очистки сточных вод, содержащих фунгициды, гербициды, инсектициды, в частности дитиокарбаматы, динитрофенол, фосфорорганические препараты, предложена (пат. 57-27756 Япония) обработка сточных вод пероксидом водорода в присутствии соли или оксида железа или марганца с последующей биологической очисткой. Сжигание осадка обеспечивает регенерацию металлов в виде оксидов.

90–98 %-я степень очистки сточных вод со стадии производства оксикумарина (промежуточного продукта в производстве пестицида „корала“) с ХПК_{бихр} 2500–3000 г/дм³ и рН 2–4 получена при обработке их пероксидом водорода в условиях повышенной температуры [205].

В числе окислительных методов обезвреживания пестицидов в сточных водах, наряду с химическими методами, разрабатываются нашедшие

применение в различных отраслях промышленности электрохимические методы.

Электрохимический метод очистки сточных вод производства юликарбамина включает две стадии: удаление цинка в виде сульфида и окисление органических примесей [192, 193]. При использовании анода из диоксида свинца, электроосажденного на титане, анодной плотности тока $5-10 \text{ А/дм}^2$, pH 3-8, температуре $15-75^\circ \text{С}$ и продолжительности процесса 2,5-4 ч эффективность обработки сточных вод, содержащих от 1,78 до $3,62 \text{ г/дм}^3$ органических соединений серы (в пересчете на сероуглерод), достигает 100 %. Общее содержание органических примесей по ХПК снижается на 84-90 %. В результате глубокого деструктивного распада серосодержащих соединений в растворе после электролиза отсутствуют токсичные органические соединения. В нем идентифицированы серная, муравьиная и щавелевая кислоты, аммиак и очень незначительное количество формальдегида.

При электролизе в ванне с катионообменной диафрагмой марки КМ-40 степень очистки от аммиака вследствие его перехода в катодную камеру составила 64-71 %. Аммиачный раствор мог быть использован в процессе синтеза поликарбамина. Расход электроэнергии на очистку 1 м^3 сточных вод равен 110-410 кВт·ч.

Данные электрохимической очистки воды без диафрагмы и с катионообменной диафрагмой марки КМ-40 приведены в табл. 37.

Расчет стоимости очистки сточных вод, включающий очистку от ионов цинка методом осаждения его в виде сульфида и электрохимическое окисление органических примесей в электролизере с диафрагмой, показал, что капитальные затраты составляют $0,42 \text{ руб/м}^3$, эксплуатационные — $3,70 \text{ руб/м}^3$.

При очистке сточных вод производства метафоса, тиофоса, метилмеркаптофоса и полупродуктов их синтеза [178, 206] органические вещества подвергают предварительному гидролизу, затем отгоняют метиловый спирт, нейтрализуют и осаждают фосфаты. После отделения осадка фильтрат направляют в диафрагменный электролизер типа БКГ-13 с железным катодом и графитовым анодом. Фильтрат содержит $1,0-1,5 \text{ г/дм}^3$ органических соединений фосфора в пересчете на фосфор, $2-2,5 \text{ мг/дм}^3$ п-нитрофенола, следовые количества метанола и $300-305 \text{ г/дм}^3$ хлорида натрия. Проверка метода в течение 30 сут на опытной установке производительностью $60 \text{ дм}^3/\text{ч}$ при нагрузке по току 4500 А, напряжении 9,3 В и скорости подачи стоков $60 \text{ дм}^3/\text{ч}$ показала, что расход электроэнергии на 1 м^3 исходного раствора составил 248 кВт·ч (на 1 т хлора при 100 %-м выходе по току — 2710 кВт·ч). Остальные показатели процесса следующие. Состав хлор-газа [в % (об.)]: Cl_2 — 96,0; CO_2 — 3,0; H_2 — 0,3. Содержание водорода — 100 % (об.). Содержание в электрощелоках (в г/дм³): NaOH — 103,5; NaClO — отсутствует; NaClO₂ — 0,03. ХПК на уровне „глухого опыта“. Выход по току (по щелочи) — 81,6 %.

ТАБЛИЦА 37. Электрохимическая очистка сточных вод производства поликарбоната

Условия электролиза		Содержание в исходной воде, г/дм ³			ХПК в воде после очистки, мг/дм ³		Содержание в воде после очистки, мг/дм ³				Степень очистки, %		
анодная плотность, тока, А/дм ²	время, ч	ХПК в исходной воде, мг/дм ³		NH ₄ ⁺ + NH ₄ OH	сервоорганические примеси в пересчете на CS ₂	NH ₄ ⁺	ХПК в воде после очистки, мг/дм ³	сервоорганические примеси	муравьиная кислота	формальдегид	от аммиака	от сервоорганических примесей	по ХПК
Электролиз без диафрагмы													
5	4	1780	9,0	1,57	Не замерзали		222	Нет	184	4	—	100	88,0
5	4	1780	9,0	1,57	"	"	256	"	210	3	—	100	86,5
10	2,5	1780	9,0	1,57	"	"	182	"	107	1	—	100	90,0
10	2,5	1780	9,0	1,50	"	"	202	"	390	Нет	—	100	89,0
10	2,5	3620	6,6	2,10	"	"	580	"	575	11	—	100	84,0
Электролиз с диафрагмой													
5	4	1950	8,4	1,87	3,8	3,8	181	Нет	160	2	67,0	100	90,5
5	4	1780	9,0	1,57	3,0	3,0	256	"	276	3	67,0	100	86,0
10	2,5	3620	6,6	2,1	1,9	1,9	460	"	477	2,5	71,0	100	87,5
10	2,5	1780	9,0	1,57	3,4	3,4	214	"	230	Нет	64,0	100	88,0

Процесс электролиза обеспечивает глубокое окисление органических примесей и возможность утилизации хлора и едкого натра, что повышает экономичность процесса.

Разрушение графитовых электродов в технологическом процессе требует дополнительной очистки сточной воды для удаления частиц графита. Этот недостаток в способе очистки воды от хлорофоса устранен применением титановых анодов, покрытых смесью оксидов титана и утюга.

В других исследованиях (а. с. 684021 СССР) удаление хлорофоса проведено при анодной плотности тока $5,5\text{--}6,0\text{ А/дм}^2$ и концентрации $\text{aCl } 50\text{--}60\text{ г/дм}^3$.

Электрохимическое окисление на платиновом аноде рекомендовано для разрушения метилфосфоновой кислоты [207]. Электролиз 150 мл раствора натриевой соли кислоты концентрацией $1,08\text{ г/дм}^3$ в присутствии $10\text{--}100\text{ г/дм}^3$ едкого натра при плотности тока более 20 А/дм^2 обеспечивает ее разрушение и минерализацию в течение 1,3 ч. Выход по току составляет 14–16 %.

Исследование адсорбции катионных пестицидов диквата и параквата на активных углях трех марок с удельной поверхностью от $660\text{ до }180\text{ м}^2/\text{г}$ показало, что в зависимости от значения последней адсорбционная емкость по диквату и параквату изменяется от 18 до 36 и от 14 до 14 % (масс.) соответственно. Согласно этим данным активные угли можно применять для очистки сточных вод с небольшим содержанием изученных препаратов [208].

Для удаления хлорорганических соединений применен активный уголь марки АГ-3 (а. с. 967958, СССР). Через него фильтруют водную фазу после предварительной экстракции загрязнений эмульгированными щелочной среде нефтяными маслами — щелочным конденсатом компрессоров аммиачного производства, при $25\text{--}100^\circ\text{C}$, $\text{pH } 1,3\text{--}2,0$ и массовом отношении масло/хлорорганические соединения, равном $13,6:0,3$.

Для очистки сточных вод от хлорорганических инсектицидов (а. с. 13303 СССР) в сточную воду вводят суспензию угля в количестве от 2 до 10 г на 1 дм^3 воды и перемешивают воздухом в течение 5–7 мин.

На фабрике, выпускающей более 100 препаратов, очистка воды обеспечена флокуляцией, сорбцией углем, вакуум-фильтрованием и нейтрализацией. Очищенные сточные воды сбрасывают в водоем [209]. В полупроизводственных условиях [210] на установке, состоящей из реактора с взвешенным слоем коагулянта, песчаного и угольного напорных фильтров, из воды удаляют линдан, ДДТ и тиодан, которые присутствуют в смеси с другими пестицидами. Содержание пестицидов в воде колеблется от $0,87\text{ до }7,4\text{ мг/дм}^3$. Степень очистки достигает 98,2–99,9 %, основном за счет фильтра с активным углем. Использование активного угля [211] обеспечивает очистку сточных вод от смеси пестицидов, содержание которых снижается от 100 до $0,1\text{--}0,3\text{ мг/дм}^3$ в течение 20 ч.

Полученные данные позволяют рекомендовать такой метод для очистки небольших количеств сточных вод на установках периодического действия.

Активным углем обработаны [212] сточные воды, образовавшиеся при промывке почвы, загрязненной пестицидами в результате коррозии металлических контейнеров. Сточная вода содержит от 1 до 100 мг/дм³ 2,4-дихлорфеноксикусусной кислоты и других феноксипроизводных. Удаление пестицидов осуществляют в адсорберах с плотным слоем гранулированного угля. Степень очистки превышает 99 %. Адсорбционная емкость угля в течение первых трех лет составляет 19–21 %, на третий год снижается до 4 %. Очищенную воду можно использовать для промывки почвы.

Как показано в работе [84], расход нелевидного активного угля на снижение концентрации нитрафена в кислой среде от 10 мг/дм³ до ПДК нитрофенолов составил 1,1 мг на 1 мг нитрафена.

Предложена (а. с. 345103 СССР) сорбционная доочистка сточных вод, содержащих производные *симм*-триазина (меламин, аммелин, аммелид, циануровую кислоту). Производные *симм*-триазина находят: в маточнике, образующемся в процессе выделения и перекристаллизации меламин или циануровой кислоты. В щелочной среде при нагревании до 80–100 °С эти соединения гидролизуются с образованием циануровой кислоты. Для удаления последней сточные воды обрабатывают щелочью при 120–200 °С под давлением, равным или превышающим давление паров воды при температуре обработки. При этом циануровая кислота полностью гидролизуеться с образованием NH₃, CO₂, H₂O. Образующийся аммиак можно использовать в производстве. Описанным методом можно очищать сточные воды при содержании в них производных *симм*-триазина 1–2 г/дм³. Если же их содержание превышает 10 г/дм³, следует предварительно снизить pH. При этом осаждается большая часть аммелина и аммелида. Меламин при добавлении циануровой кислоты осаждается в виде цианурата. Применение этих приемов позволяет выделить часть производных *симм*-триазина и использовать их в производстве циануровой кислоты. Остаточные количества кислоты после такой обработки удаляют сорбцией на твердых сорбентах.

Эффективным нематоцидом и фунгицидом, применяющимся в народном хозяйстве, является тиазон. Образующиеся в процессе его производства сточные воды содержат (в %):

Метиламинная соль N-метилдтитиокарбаминовой кислоты (ММК)	1–5
Сероуглерод, связанный	2–5
Метиламин	0,54–0,80
Формальдегид	2–17
Метанол	5–10

Принципиальная схема очистки сточных вод, разработанная на основе предварительных опытов [213], предусматривает подкисление воды до pH 0,3–0,5, удаление сероуглерода и остаточных количеств тиазона адсорбцией на угле, окисление формальдегида воздухом, дистилляцию летучих органических веществ.

Проверка технологии осуществлена на промышленной сточной воде, содержащей (в г/дм³): связанный сероуглерод – 1,38, ММК – 0,5, метиламин – 0,25, формальдегид – 5, метанол – 5. ХПК воды 41 г/дм³. Сточную воду предварительно подкисляют соляной или серной кислотой до конечной концентрации соответственно 0,5 и 0,25 моль/л. Содержание связанного сероуглерода за 1 ч 20 мин после встряхивания смеси в течение 1 ч с активным углем марки КАД_{иодн} (25 г/дм³) снижается на 55 %. Концентрация органических веществ по ХПК уменьшается от 41,0 до 27,5 г/дм³, запах сернистых соединений полностью исчезает. Сточные воды после очистки содержат преимущественно формальдегид, метанол и метиламин. Формальдегид окисляют в муравьиную кислоту на пиролюзите, предварительно активированном промыванием 1,5%-м раствором серной кислоты, продувая через него компрессором воздух со скоростью 30–34 л/мин в течение 4,5 ч. После отделения пиролюзита кислый сток подвергают дистилляции при 97–100 °С. При этом муравьиная кислота и метанол отгоняются с водяным паром. В условиях тбора 30 % дистиллята степень очистки сточной воды от этих соединений достигает 95 %. Кубовый остаток, содержащий соли метиламина и In(II) , подщелачивают оксидом кальция до pH 8,0 и после осаждения ли в присутствии осадка перегоняют при 90 °С до исчезновения щелочной реакции в погоне.

Рекомендуемая технология позволяет полностью удалить из сточных вод тиазон, токсичные продукты его разложения (сероуглерод, формальдегид), примеси (метанол) и вернуть в производство метиламин и сероуглерод.

Исследование применения активных углей для очистки сточных вод производства пестицидных препаратов „Прима-71” и „Дихлофос”, образующихся при проверке герметичности и прочности аэрозольных баллонов, а также вод, загрязненных ДДТ, ГХЦГ, ДДВФ, керосином и ксиолом, описано в работах [214, 215].

Процесс адсорбции проводят в динамических условиях. В качестве адсорбента выбран гранулированный уголь марки АГ-3, показавший в ряду с пылевидным углем ОУ-Б_{кисл} лучшие результаты по сравнению с другими марками (АГ-5, КАД_{иодн}, БАУ, ОУА_{щел}) активных углей.

Изучены влияние концентрации загрязнений и скорости фильтрации на время защитного действия угольного слоя, эффективность проведения процесса очистки на последовательно соединенных колонках и др. (табл. 38). Данные таблицы свидетельствуют о значительной зависимости времени защитного действия угольного слоя от концентрации

загрязнений в исходной воде и скорости фильтрования. При уменьшении содержания „Дихлофоса” в сточной воде в 3 раза (от 45,2 до 14,7 мг/дм³) время защитного действия фильтра увеличивается в 7,5 раз (от 64 до 476 ч).

Как установлено, удельный расход адсорбента на установке с двумя адсорберами в 2 раза меньше, чем на установке с одним адсорбером. При скорости фильтрования 2 м/ч и средней концентрации 20–25 и 15 мг/дм³ соответственно „Примы-71” и „Дихлофоса” удельный расход угля составляет 0,07 и 0,10 г/дм³. Поскольку частично отработанный второй фильтр после проскока загрязнений в фильтрат становится первым по ходу воды и снова используется, авторы работы считают, что реальное значение удельного расхода адсорбента снизится до 0,06 г/дм³.

Согласно рекомендованной технологической схеме (рис. 49) сточную воду из термованны со скоростью 1 м³/ч подают насосом (1) в верхнюю часть отстойника (2). При отстаивании в течение 1 ч в верхний

ТАБЛИЦА 38. Очистка сточных вод производства инсектицидных препаратов в динамических условиях

Содержание загрязнений в сточной воде, мг/дм ³	Средняя скорость фильтрования, м/ч	Высота слоя угля, см	Масса угля, г	Объем очищенной воды, дм ³	Время защитного действия, ч	Удельная адсорбция загрязнений, мг/г	Удельный расход угля, г/дм ³
Прима-71							
48,3	2,0	14	20	105	151	254	0,19
	2,0	25	37	165	240	213	0,23
	2,0	38	54	290	420	258	0,19
	4,4	14	20	45	33	108	0,45
	4,4	25	37	110	80	142	0,34
	4,4	38	54	193	140	171	0,28
22,5	5,4	14	20	107	60	120	0,19
	5,4	20	29	170	97	130	0,17
	5,4	30	44	290	161	146	0,15
Дихлофос							
45,2	1,9	24,5	36	20	32	23,8	1,83
	1,9	36,5	54	40	64	33,5	1,35
	1,9	49,5	73	59	94	36,5	1,24
	1,9	68,0	101	83	132	37,1	1,22
	1,0	36,5	54	52	158	43,5	1,04
	4,0	36,5	54	30	23	25,1	1,80
	4,0	49,5	73	49	37	30,4	1,49
	4,0	68,0	101	79	60	35,3	1,28
	1,9	36,5	54	104	165	69,1	0,52
30,7	1,9	24,5	36	196	312	79,1	0,19
14,7	1,9	36,5	54	300	476	81,8	0,18
	1,9	49,5	73	422	670	85,0	0,17

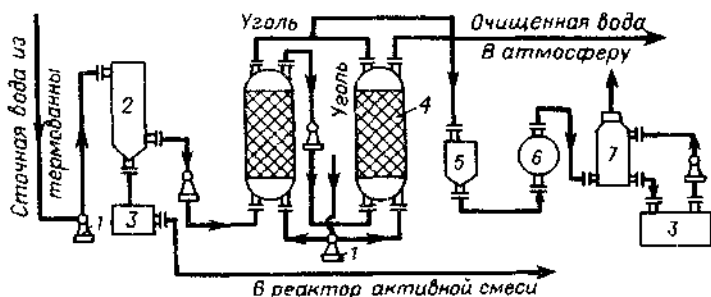


рис. 49. Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод производства инсектицидных препаратов:

1 — насос; 2 — отстойник; 3 — емкости; 4 — адсорбционные фильтры; 5 — бункер; 6 — печь; 7 — абсорбер

слой переходит около 75–80 % всего количества активной смеси, поступающей в сточную воду из бракованных баллонов. Этот слой периодически (1 раз в 6 мес) сливают в емкость, где его высушивают безводным сульфатом натрия из расчета 40–50 г/дм³ смеси и возвращают в реактор для приготовления активной смеси „Прима-71”. Отстоявшуюся воду из нижней части отстойника со скоростью 2,3 м/ч насосом направляют на последовательно включенные адсорбционные фильтры. После фильтров очищенную воду, содержащую токсичные загрязнения в количестве, не превышающем ПДК, используют для наполнения термованн, в которых проводят термопроверку баллонов. Отработанный активный уголь заменяют не чаще 1 раза в год. В виде угольной суспензии его подают в бункер (5) для обезвреживания, после чего направляют в печь (6) на обжиг. Отходящие из печи газы, содержащие водород, поступают в абсорбер (7), в верхнюю часть которого подают 5 % раствор щелочи. Газ, очищенный от хлороводорода, выбрасывается в атмосферу, а щелочной раствор самотеком поступает в емкость (3), откуда его снова направляют в абсорбер.

Разработанная технология позволяет использовать очищенную сточную воду для нужд производства. Себестоимость очистки 1 м³ воды, согласно проведенным техникоэкономическим расчетам, не превышает 0,7 руб., т. е. в 14–16 раз ниже стоимости термического обезвреживания таких вод. Капитальные затраты для завода бытовой химии с объемом сточных вод 15 м³/сут составляют 86,2 тыс. руб. Годовой экономический эффект равен 50 тыс. руб.

Исследования, проведенные на Рубежанском химическом комбинате, показали [216], что сорбция на активном угле КАД_{иодн} обеспечила хорошие результаты очистки сточных вод анилинокрасочного производства, содержащих 2- и 4-нитрофенолы. Регенерацию сорбента осуществляют горячим 10 % раствором NaOH, а затем горячей водой. Извлечен-

ные нитрофенолы ($1,22 \text{ г/дм}^3$ 2-нитрофенола и $3-9 \text{ г/дм}^3$ 4-нитрофенола) осаждают из полученных концентрированных растворов нитрофенолятов и используют в производстве сернистых красителей.

Высокий эффект очистки сточных вод производства хлорорганических инсектицидов от хлора, хлорбензола и ДДТ получен [217] при использовании угля КАД_{июдн}.

В соответствии с технологической схемой очистки сточных вод хлорорганических производств [218] стоки поступают в отстойник, затем на песчаный фильтр и далее на блок фильтров с активным углем. После фильтров сточные воды направляют в смеситель-нейтрализатор (нейтрализацию осуществляют известковым молоком). Отмывку песчаного фильтра производят очищенной водой, которая затем поступает в отстойник. Отработанный уголь отделяют от воды на вибросите и подают на термическую регенерацию.

В работе [219] для очистки сточных вод с расходом $155 \text{ м}^3/\text{сут}$, концентрацией примесей (в мг/дм^3):

Растворимые соли	8000–30 000	Гликолевая кислота	До 2050
Динитрокрезол	60–190	Медь	0–10
Фенол	80–2000		

БПК₅ – $2000-2500 \text{ мг/дм}^3$ предложена установка. Удаление основной массы органических веществ обеспечивается сорбцией на угольных фильтрах. Освобождение от солей тяжелых металлов достигается подщелачиванием известью. Для окончательной очистки промышленную воду смешивают с бытовыми сточными водами и речной водой и направляют на биологические фильтры. После биофильтров воду аэрируют, отстаивают и сбрасывают в реку. Содержание примесей (в мг/дм^3) в сбрасываемой воде:

Динитрокрезол	Следовые количества
Фенол	≤ 1
Гликолевая кислота	14

Активный уголь регенерируют термическим методом.

Сточные воды производства ХСЗР на основе триазина окисляют хлорной известью, дехлорируют и после коррекции pH направляют на адсорбционную доочистку активным углем [220]. По второму варианту сточные воды после усреднителя подвергают адсорбционной очистке. Несмотря на несколько большую стоимость последний обеспечивает более высокие показатели очистки. Адсорбционная емкость угля по ХПК составляет 256 мг/г . По сравнению со сжиганием сточных вод разработанный метод обеспечивает снижение эксплуатационных расходов в 10 раз, капитальных – в 6 раз.

Представляет интерес радиационно-адсорбционная очистка сточных вод, содержащих пестициды [221]. Исследования проведены на раство-

рах, моделирующих реальные сточные воды, образующиеся при производстве инсектицида „Прима-71”.

Содержание токсичных загрязнений в растворах (в мг/дм³):

ГХЦГ	0,33	ДДВФ	4,2
ДДТ	0,77	Керосин- ксилол	43,0

Источником излучения служат отработанные ампулы с ⁶⁰Со.

Непрерывное облучение активного угля сопровождается увеличением времени защитного действия сорбента, по-видимому, за счет деструкции адсорбированных загрязнений и его регенерации, что особенно наглядно показало сравнение адсорбционного (I) и радиационно-адсорбционного (II) методов:

	I	II
Концентрация загрязнений в воде после очистки, мг/дм ³		
ГХЦГ	0,02	0,0025
ДДТ	0,03	0,0065
ДДВФ	0,5	0,1
Объем очищенной воды, м ³	9,16	15,36
Время защитного действия сорбента, сут	93	156
Удельный расход сорбента, г/дм ³	0,24	0,14
Удельная адсорбция загрязнений, мг/г	197	332

Стоимость обработки сточной воды радиационно-адсорбционным методом выше, чем адсорбционным, но значительно ниже термического. Ниже приведены затраты на очистку тремя методами при расходе сточных вод 3740 м³/год:

	Адсорб- цион- ный	Радиаци- онно-ад- сорбци- онный	Терми- че- ский
Капитальные затраты, тыс. руб	8,6	20,0	103,5
Удельные затраты, руб /м ³	2,3	5,3	28,0
Эксплуатационные затраты, тыс. руб	2,6	5,2	—
Себестоимость очистки, руб/м ³	0,7	1,39	10,0
Приведенные затраты, руб/м ³	1,05	2,18	14,2

Использование в качестве сорбента смеси сухого торфа с древесными опилками (пат. 105413 ПНР) обеспечило 96%-ю очистку сточных вод от пестицидов.

В работе [133] положительные результаты очистки от пестицидов, ущещствующих в водных растворах при pH близких к нейтральным в виде катионов (дикват, паракват), получены при использовании в качестве сорбента бентонитовых глин.

При контактировании в течение 3 мин с бентонитом „Ларгуца” (5 мг/дм³) содержание CuSO₄ (при исходной концентрации 100 и 100 мкг/дм³) соответственно снижается на 25 и 88 % [222].

Высокие сорбционные свойства монтмориллонита по сравнению с каолинитом и иллитом обнаружены [223] при контакте смеси гербицидов (атразина, тербутрина, пиразона, хлортолурона, пиклорама и напропамида) с водными растворами глин в пропорции 1:1. После корректировки pH до нейтрального значения суспензию перемешивают и выдерживают при 20 °C в течение 24 ч.

В целях повышения степени очистки сточных вод, содержащих хлорорганические инсектициды (линдан), интенсификации процесса адсорбции, сокращения расходов адсорбентов и упрощения процесса регенерации сточные воды предложено обрабатывать в камере смешения желтым средним суглинком (размер частиц 0,05–0,1 мкм – 75 %) или серыми глинами (размер частиц 0,01–0,1 мм – 80 %), вводимыми в виде водной суспензии, содержащей 0,2–10 г адсорбента на 1 дм³ сточной воды. Полученную смесь направляют в камеру, где она перемешивается воздухом в течение 5–7 мин, после чего поступает в отстойник. Суглинок очищает воду на 70–71 %, глины – на 98,5–99 %.

Описана (а. с. 791616, СССР) возможность использования цеолита-морденита для очистки сточных вод от хлорорганических соединений.

Известен способ очистки сточных вод от остатков пестицидов с помощью отганульгита и сепполита.

Как уже указано, в качестве адсорбентов в технологии очистки сточных вод от пестицидов можно использовать синтетические препараты [224–230].

Сорбцией на низкомолекулярном сорбенте – опаноле ВЗ на 70–80 % удаляют такие пестициды, как ДДТ, альдрин, дильдрин. Высокой адсорбционной емкостью по отношению к хлорорганическим пестицидам обладает амберлит – ХАД-4, регенерирующийся значительно легче, чем активный уголь.

Показана [227] возможность очистки сточной воды от пестицида 2,4-Д и его смеси с фенолом пористым полимерным материалом – полисорбом 40/100 с последующей утилизацией препарата. Диаметр зерен полисорба $(0,63–1,0) \cdot 10^{-3}$ м. 2,4-Д адсорбируется избирательно, и присутствие фенола практически не отражается на ее поглощении. Статическая и динамическая емкость полисорба по 2,4-Д составляет соответственно 0,8 и 0,7 моль/кг, что позволяет применять этот метод для утилизации регенерированных веществ. Адсорбент регенерируют изопропиловым спиртом.

Описан [228] способ очистки сточных вод производства нитробензола адсорбцией на полисорбе 40/100. Сточные воды помимо нитробензола (1,5–2 г/дм³) содержат пикриновую кислоту, 2,4- и 2,6-динитрофенолы. Полная динамическая емкость по сумме нитрофенолов колеблется от 13 до 18 %. Несмотря на низкое значение pH сточной воды (0,5–0,7), диссоциация пикриновой кислоты подавляется не полностью, и адсорбция ее по сравнению с остальными компонентами протекает хуже.

Регенерацию сорбента осуществляют метанолом. Полученные в работе данные свидетельствуют о не глубокой очистке сточных вод, препятствующей их сбросу в водоемы и затрудняющей повторное использование.

Для удаления токсичных органических веществ, в том числе пестицидов, предложено [229] использовать активные синтетические полимерные смолы с развитой поверхностью. Принципиальная технологическая схема состоит из усреднителя, откуда сточные воды подают в нижнюю часть адсорбера, сепаратора, сборной емкости, промывного устройства и системы коммуникаций. Сорбент регенерируют водяным паром в адсорбере при 150 °С. Удельный расход пара на регенерацию колеблется от 1,2 до 1,4 кг/дм³.

Согласно выводам некоторых исследователей, использование селективных синтетических полимерных смол для удаления пестицидов менее эффективно, нежели адсорбция их на угле. По-видимому, это объясняется недостаточным учетом природы сорбента и сорбируемого пестицида. Так, исследование удаления альдрина, дильдрина, ДДТ и гексахлорана активным углем и синтетическим сорбентом на основе полиизобутилена показало, что только для сорбции гексахлорана целесообразнее применять уголь. Степень очистки остальных препаратов на синтетическом сорбенте составляет 70–80 % [230]. На 60–70 % удаляется ГХЦГ на ионитах отечественного производства.

Использование биосорбционного процесса для удаления линдана, 2,4-Д и 2,4,5-Т микробными клетками *Rhodospirillum rubrum* (I) и *Alcaligenes eutrophus* (II) описано в работе [231]. Применение 4-ступенчатого сорбционного процесса с использованием свежих клеток (I), адсорбированных на магнетите, обеспечивает удаление 90 % линдана против 70 % при удалении пестицида одним магнетитом. Равновесное состояние достигается через 1 мин. Изменение pH в пределах 4–8 на эффективность процесса не сказывается. При перемешивании в течение 1 ч слетки (II) обеспечивают удаление из воды 80 % 2,4-Д, 21 % линдана и 2,6 % 2,4,5-Т. В смеси 2,4-Д и линдана удаление их микробными клетками I и II, сорбированными на магнетите, соответственно составляет 76, 4 и 33,0 %.

Предложен (заявка 239187 ГДР) аэробный способ, предусматривающий добавку штаммов бактерий для обработки разбавленных сточных вод производства полупродуктов для получения пестицидов. После 10 ч аэрирования (при 32 °С и pH 6,2) сточных вод, содержащих диметат, N-метилхлорацетамид, метиламин, производные дитиофосфорной кислоты и метанол в концентрациях соответственно 44, 19, 6, 11, 35 г/дм³, указанные соединения в сточных водах не обнаружены.

Среди других методов интенсификации процессов очистки сточных вод, содержащих пестициды на основе ФОС, предложено (пат. 68590 ГДР) в сточную воду после подщелачивания содой до pH 9–9,5 вводить в качестве катализатора $\text{Co}(\text{II})$ в концентрации до 0,05 %,

нагревать до 160–190 °С и барботировать через нее воздух в течение 2–4 ч. Концентрация пестицидов при этом снижается от 1–3 г/дм³ до аналитически определяемой величины.

С целью минерализации производных фосфорной, тио-, дитио- и тритиофосфорных кислот и снижения их содержания на 96–100 % рекомендовано (а. с. 521233 СССР) процесс осуществлять при 200–250 °С, давлении 4–5 МПа и pH 3–4.

На модельной воде, соответствующей сточным водам производства ДДТ, изучен метод выделения последнего флотацией [232]. Вода содержит (в мг/дм³): хлораль – 500, хлорбензол – 400, ДДТ – 450, сульфаты – 1400, хлориды – 1250. pH воды 3. Применение спиртового раствора лауриновой кислоты и водного раствора лаурата калия в течение 10–15 мин обеспечивает 98–100%-ю очистку воды от ДДТ.

Для очистки сточных вод, образующихся при производстве пестицида неопинамина и содержащих диметилакриловую кислоту (ДМАК), их подщелачивают гидроксидом натрия до pH 9–11 и облучают ускоренными электронами ($\epsilon = 1,5$ Мэв; $I = 5$ мА) при одновременном барботаже азота со скоростью 2 г/мин (при атмосферном давлении). Степень очистки после 30 мин облучения при исходной концентрации ДМАК 960 мг/дм³ составляет 99,5 % (а. с. 1057429 СССР).

9.3. ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД БАЗ ХРАНЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ И ТЕПЛИЧНЫХ ХОЗЯЙСТВ

Помимо предприятий, производящих пестициды, сточные воды, загрязненные пестицидами, образуются на базах и складах хранения химических средств защиты растений (ХСЗР), содержащих широкий ассортимент и значительные количества хранимых препаратов. Вместимость прирельсовых и глубинных складов колеблется от 2,5 до 8,0 тыс. т, резервных баз – от 10 до 20 тыс. т хранения. Скопление больших количеств токсичных веществ в одном месте порождает серьезные проблемы при обеспечении санитарных требований в районах расположения складов. Источниками образования таких сточных вод являются складские помещения в период их мойки и дегазации, пункты обезвреживания оборудования и транспортных средств, спецпрачечные и т. д.

В состав сточных вод помимо пестицидов входят реагенты и моющие средства, применяемые для локального обезвреживания отдельных объектов, а также сопутствующие загрязнения – нефтепродукты и механические примеси.

Несмотря на небольшой объем сточных вод (30–50 м³/сут) и сравнительно невысокий уровень загрязнения, очистка сопряжена с трудностями, вызванными нестабильным составом, разнообразием и высокой токсичностью присутствующих в них загрязнений. Последнее обстоятельство обуславливает необходимость глубокой очистки воды. Предельно допустимая концентрация пестицидов в этом случае, слагающаяся

из суммы отношений концентрации каждого ингредиента к его ПДК, не должна превышать 1:

$$\frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} + \dots + \frac{C_n}{\text{ПДК}_n} \leq 1.$$

Для очистки сточных вод агрохимических центров, содержащих гербициды, инсектициды и фунгициды [233], предложена 2-ступенчатая установка, состоящая из смесителя, фильтра, сборника-накопителя, адсорбера, насосов и системы коммуникаций. В качестве загрузки фильтра и адсорбера использована зола электрофильтров. Степень очистки от токсафена (500 мг/дм^3), дитиокарбаматов (1000 мг/дм^3), триазинов (500 мг/дм^3) и хлорфеноксилкановых кислот соответственно составляет 100, 100, 98,8 и 96,0 %. Обработанную воду можно сбрасывать в водоем без очистки, и только в случае присутствия высокотоксичных коммерческих препаратов Melipax, Wonuk и эмульсии Deliein-Fribal требуется разбавление 1 : 1.

На установке, введенной в эксплуатацию в 1980 г. [234], сточные воды, образовавшиеся при промывке машин и оборудования, используемых в сельском хозяйстве, после механической очистки в песколовке и жироловке направляют в резервуар, где при добавлении гидроксида кальция и перемешивании воздухом они находятся 5 и более сут. После частичного гидролиза гербицидов вода поступает на фильтры, загруженные золой электрофильтров с размером частиц 5 и более мм. Соотношение сточной воды и золы 20 : 1. Высота слоя золы 30 см. В золе, предварительно просеянной через сито, не менее 50 % материала имеет крупность от 0,5 до 1,0 мм.

Степень очистки от фосфорорганических инсектицидов, триазинов, хлорфеноксилкановых кислот и хлорорганических инсектицидов соответственно составляет: 100; $\geq 99,9$; 87,4 и $\geq 99,9$ %.

Ближайшие результаты получены в работе [235]. Степень очистки воды по такой технологии от каптана, цинеба, линдана, хлормеквата, симазина, атразина и карбофурана, по данным [236], соответственно равна >99 , >95 , >90 , >85 , >75 , <75 , <25 %. Воду после очистки сбрасывают в водоем, так как токсикологические исследования показали ее безвредность по отношению к гидробионтам, или используют для предварительной мойки; отработанный адсорбент сжигают или сбрасывают в отвал. Осадки направляют на иловые площадки, где их распределяют тонким слоем (согласно [237] $0,1 \text{ кг}$ на 1 м^2 поверхности) и засыпают слоем золы и мусора или мусора и осадков сточных вод толщиной 30 и более см.

Описанная выше установка и технология проверены [238] на ряде гербицидов, исходная концентрация которых колеблется от 10 до 25 мг/дм^3 , доза гидроксида кальция составляет 1–2 г/дм^3 , продолжительность – 3–5 сут, соотношение сточной воды к адсорбенту (золе

электрофилтров) — 20 : 1. Степень очистки составляет:

Феноксикарбоновые кислоты (2,4-Д, дихлорпропан)	> 90 %
сим-Триазины (симазин, прометрин)	75–83 %
Карбаматы (фенмедифам)	> 90 %
Производные мочевины (метабромурон)	< 25 %
Ленацил	< 25 %
Нитрофен	< 25 %
Хлорированные альдегиды и жирные кислоты	> 90 %

Для обработки сточных вод, загрязненных агрохимическими препаратами, в частности тиурамом, рекомендовано (пат. 55–142588 Япония) применение полиэлектролита и полихлорида алюминия, доведение гидроксидом натрия pH до 7–7,5 и после фильтрования доочистка активным углем.

Анализ проведенных исследований показал, что предложенные технологии вряд ли могут обеспечить надежную очистку воды при расширении диапазона содержащихся в ней пестицидов.

В настоящее время известен ряд работ, посвященных изучению роли процессов гидролиза, окисления, адсорбции для очистки сточных вод от сложной смеси пестицидов в условиях, максимально приближающихся к производственным.

На модельных образцах, имитирующих состав сточных вод, содержащих ХОП в смеси с другими препаратами и реагентами, применяющимися на складах ХСЗР, проверена [118] возможность использования для очистки сточных вод процесса гидролиза.

Сточные воды содержат (в мг/дм³):

Хлорофос, 80 %-й с. п.*	11,1	Сера	94,5
Метафос, 30 %-й с.п.	2,2	Медный купорос	16,0
Цинеб 80 %-й с. п.	41,5	Нефтепродукты	300,0
ДПТ 30 %-й с. п.	45,5	Механические примеси	700,0
Полихлорпинен	26,2		

*с. п. — смачивающийся порошок (форма применяемого пестицида).

Исследованы два состава сточных вод, различающихся концентрациями (в мг/дм³) содержащихся в них реагентов:

	I состав	II состав
Каустическая сода	775	200
Кальцинированная сода	3431	900
Хлорная известь	515	136
Паста „Диас“	—	178

В каждом из этих образцов после 48-часового отстаивания и фильтрования определены общие показатели качества воды и содержание пестицидов (табл. 39).

При этом установлено, что при концентрации хлорной извести выше 500 мг/дм³ и отсутствии пасты „Диас“ в процессе отстаивания уда-

ТАБЛИЦА 39. Результаты очистки сточных вод в процессе гидролиза

Показатель	Исходная сточная вода	Вода после очистки	
		I состав	II состав
ХПК, мг/дм ³	158,8	99,8	134,4
pH	10,3–11,7	11,7	10,3
Цвет	Желто-бурый	Светло-желтый	Светло-желтый
Запах (кратность разбавления)	2000	500	1000
Прозрачность	Мутная	Слабая муть	Мутная
Концентрация, мг/дм ³ :			
ХОС	71,7	0,4	0,7–2,0
ДДТ	45,5	0,2	0,2–1,0
ПХП	26,2	0,2	0,5–1,0
прочие ядохимикаты	43,1	10,1	19,5
нефтепродукты	300	20	37

ляется 90 % взвешенных и коллоидных ХОС и до 75 % пестицидов, подвергающихся гидролизу; также удаляется большая часть нефтепродуктов. При снижении концентрации хлорной извести и одновременном присутствии моющей пасты ухудшаются общие показатели качества воды, повышается содержание остаточных количеств пестицидов и других загрязняющих примесей, что требует введения коагулянтов.

Опыты показали, что в щелочной среде в качестве самостоятельных коагулирующих реагентов для очистки воды от находящихся во взвешенном состоянии ХОП, нефтепродуктов и минеральных примесей можно применять оксид кальция, хлорную известь и карбонат кальция.

Очистка сточных вод, содержащих в своем составе хлорную известь, позволяет значительно сэкономить или полностью исключить введение коагулянтов для ее осветления.

Метод гидролиза проверен [25] при обезвреживании сточных вод складов ХСЗР и тепличных хозяйств; примерная характеристика сточных вод:

	Сточные воды	
	складов	тепличных хозяйств
Общий расход сточных вод, м ³ /сут	36	40–50
ХПК, мг/дм ³	158,8	160–300
pH	10,7–11,7	7,3–8,4
Цвет	Желто-бурый	Желтый
Прозрачность, см	0	10
Концентрация, г/дм ³ :		
пестициды	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$
реагенты	4,7	—
механические примеси	0,7	—
Содержание сухого остатка, г/дм ³	—	0,3–1,6
Общая минерализация, г/дм ³	—	1,5–2,0

ТАБЛИЦА 40. Эффективность обезвреживания сточных вод от пестицидов

Пестицид	Исходная концентрация, мг/дм ³	Степень разложения ФОП, %	
		расчетные данные	эксперимен- тальные данные
Сточные воды складов (рН 11,3, отстаивание в течение 2 сут)			
Хлорофос	11,1	100,0	100,0
ДДВФ*	9,1	2,2	4,2
Трихлорметафос	2,3	34,3	36,2
Дренажные стоки тепличных хозяйств (рН 8,2, отстаивание в течение 15 сут)			
Карбофос	5,2	86,7	74,6
Фосфамид	5,1	62,8	64,1
Актеллик	4,3	20,1	18,4

* ДДВФ образуется из хлорофоса через 60 мин после введения в сток.

* ДДВФ образуется из хлорофоса через 60 мин после введения в сток.

Результаты обезвреживания сточных вод в процессе отстаивания представлены в табл. 40.

Наряду с экспериментальными данными в таблице приведены значения степени гидролитического разложения ФОП, рассчитанные из кинетических параметров. Эти значения, несмотря на сложный состав модельных стоков, оказались близкими к экспериментальным.

Полученные результаты подтвердили возможность использования гидролиза для предварительной инактивации ФОП. Наличие количественных характеристик гидролиза позволило оценить степень обезвреживания ФОП в заданных технологических условиях усреднения и отстаивания, а также скорректировать расходы реагентов, применяемых на последующих этапах очистки, для обеспечения полной инактивации пестицидов.

Применение окислителей и адсорбентов для удаления из воды нитропроизводных фенолов исследовано нами на примере сложной смеси органических веществ различной химической природы. Объектом изучения служат сточные воды прирельсового склада хранения ХСЗР агрохимкомплекса, включающие пестицидные препараты 20 наименований. Уровень загрязнений этих вод в 20–30 раз превышает значения предельно допустимых концентраций, что исключает сброс их в открытые водоемы без предварительной очистки. Суточный объем производственных сточных вод, подлежащих обезвреживанию, составляет 52 м³, содержание в них нитрофенольных пестицидов — $8,7 \cdot 10^{-2}$ кг. Кроме того, сточные воды содержат ФОС, производные карбаминовых кислот, дихлоральмочевину, серу, медный купорос и другие загрязнения, а также реагенты и моющие средства, используемые для локального обезвреживания некоторых пестицидных препаратов. В работе исследована

технология их очистки, включающая стадии коагулирования, отстаивания и фильтрования, озонирования и сорбции на активном угле. Результаты обезвреживания сточных вод по данной схеме представлены в табл. 41.

Высокое значение pH сточной воды создает благоприятные условия для протекания реакции гидролиза акрекса и каратана, вследствие чего концентрации этих эфиров уже на первой стадии обработки уменьшаются соответственно на 100 и 87 %. После отстаивания и фильтрования сточной

ТАБЛИЦА 41. Эффективность обезвреживания сточных вод от нитрофенолов

Показатель	Исходная вода	Вода после обработки		
		отстаивание и фильтрование	озонирование ($DO_2 = 0,025 \text{ кг/м}^3$, $t = 25 \text{ мин}$)	угольный фильтр (расход угля $1,75 \text{ кг/м}^3$)
ХПК, мг/дм ³	425	—	67	3
pH	11,0	10,9	10,9	9,6
Цвет	Желтая	Желтая	Бесцветная	Бесцветная
Запах				
характер	Нефти	Нефти	Сырости	Сырости
интенсивность	1 : 200	1 : 200	1 : 50	1 : 2
Концентрация ядохимикатов, мг/дм ³ :				
общая	29,24	0,75	0,055	0
кельтан	0,028	0,005	0,005	0
ФОС				
по общему Р	1,09	0,005	0	0
по веществам	1,68	0	0	0
карбаматы	2,75	0,13	0	0
феназон	0,22	0,002	Следовые количества	0
дихлоральмочевина	9,3	0	0	0
ДНОК	0,66	} $\Sigma 0,49$	0	0
нитрафен	0,104		0	0
акрекс	0,3	0	0	0
каратан	0,6	0,02	0	0
сера	11,12	0,05	0	0
медный купорос	2,38	0,05	0,05	0
Концентрация сопутствующих загрязнений, мг/дм ³ :				
моющее средство	238	90	1,0–1,4	0
„Комплекс”				
нефтепродукты	208	0,85	0	0
механические примеси	700	0	0	0

Примечания. 1. Концентрация реагентов в сточных водах (в мг/дм³): CaOH — 308; Na₂CO₃ — 876; CaOCl₂ — 130.

2. Нуль означает — не обнаружено.

воды пестицидный ее состав представлен в основном нитрофенолами, обезвреживание которых достигается при последующем озонировании раствора. Режим озонирования обеспечивает разложение не только нитрофенолов и остаточных количеств пестицидных препаратов, но и СПАВ, нефтепродуктов и других органических соединений. Очищенную воду по ее основным показателям можно повторно использовать для нужд станции.

Поведение цинеба в технологической схеме обезвреживания пестицидов, основанной на комбинации окисления и адсорбции, проверено на растворах, имитирующих сточные воды баз ХСЗР, содержащие, по данным ВНИИПИАгрохима и Югзапгипропромсельстроя, помимо цинеба, фосфор- и хлорорганические пестициды, нефтепродукты, а также ряд реагентов — хлорную известь, щелочь, кальцинированную соду.

Характеристика сточных вод следующая:

ХПК, мг/дм ³	200
pH	11
Цвет	Желтый
Запах:	
характер	Нефти
интенсивность	1 : 25 000
Прозрачность (по шрифту), см	1,2
Концентрация, мг/дм ³ :	
цинэб, 80 %-й с. п.*	36
хлорофос, 80 %-й с. п.	34
метафос, 30 %-й с. п.	2
полихлорпинен, 65 %-й к. э.*	63
каустическая сода	775
хлорная известь	515
кальцинированная сода	3431
нефтепродукты (следовые количества бензина, керосина, минерального масла)	233
механические примеси	720

*Здесь и далее с. п. — смачивающийся порошок; к. э. — концентрат эмульсии.

В табл. 42 представлены результаты очистки, полученные на модельных растворах.

Химическая деструкция биологически активного действующего начала пестицидов с последующей сорбцией остаточных количеств исходных веществ и образующихся продуктов разложения положена нами в основу технологии очистки сточных вод базы ХСЗР объемом 10 тыс. т. Суточный объем производственных сточных вод 35 м³, дождевых вод — 75 м³, содержание пестицидов в воде колеблется от 1,43 до 8,3 кг [239].

Поскольку сточные воды баз и складов хранения ХСЗР характеризуются высоким значением pH, возможность гидролитического расщепления пестицидов учтена нами при корректировке расходов реагентов в последующих технологических операциях.

ТАБЛИЦА 42. Эффективность отдельных стадий очистки

Показатель	Коагулирование, отстаивание, фильтрование	Окисление озоном	Угольный фильтр
ХПК, мг/дм ³	43,0	23,8	15,0
pH	11,3	11,2	10,1
Запах:			
характер	Нефти	Хлорфенола	
интенсивность	1 : 1000	1 : 100	2 балла
Прозрачность (по шрифту), см	> 30	> 30	> 30
Концентрация, мг/дм ³ :			
цинк	2,0	< 0,03	Отсутствует
хлорофос	23,6	< 0,04	"
метафос	0,1	< 0,012	"
полихлорпинен	1,0	0,04	< 0,005
нефтепродукты	15,0	1,5	Отсутствуют

В соответствии с рекомендуемой технологией (рис. 50) сточные воды поступают в приемную камеру, откуда группой насосов подаются в усреднитель, где происходит перемешивание сточной воды, осуществляемое обработанной озоно-воздушной смесью, и удаление всплывающих на поверхность нефтепродуктов и масел. Затем сточная вода поступает в отстойник, в котором происходит ее осветление в течение 24—48 ч. В отстойнике выпадают крупнодисперсные частицы (механические примеси, руднорастворимые соли кальция), которые частично увлекают пестициды, находящиеся во взвешенном состоянии. Одновременно протекает гидролиз препаратов. Присутствие в сточной воде хлорной извести способствует частичному окислению примесей. После песчаного фильтра осветленная вода направляется в абсорбер для обработки озоном в течение 15—20 мин, в зависимости от концентрации загрязнений.

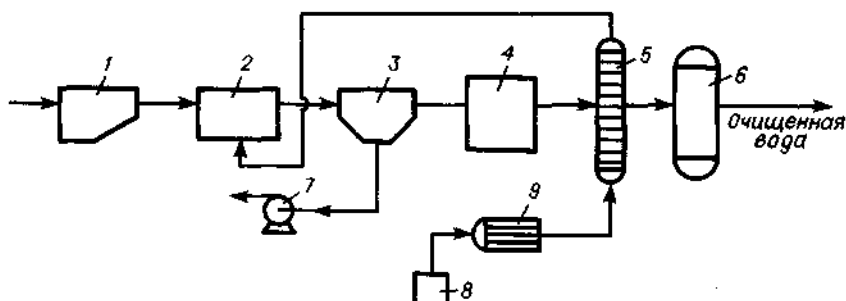


рис. 50. Технологическая схема очистки сточных вод от сложной смеси пестицидов:
 — накопитель; 2 — усреднитель; 3 — отстойник; 4 — песчаный фильтр; 5 — баротажная колонна; 6 — угольный фильтр; 7 — насосная станция; 8 — блок кондиционирования воздуха; 9 — озонатор

ТАБЛИЦА 43. Эффективность очистки модельных сточных вод I

Показатель	Исходная сточная вода	Вода после обработки		
		отстаивание и фильтрование	озонирование в течение 40 мин ($DO_2 = 0,15 \text{ кг/м}^3$)	адсорбция углем КАД
ХПК, мг/дм ³	167	134	81	38
pH	10,3	10,3	9,8	9,6
Цвет	Коричнево-желтая	Желтая	Бесцветная	Бесцветная
Запах				
характер	Нефти	Нефти	Нефти	Сырости
интенсивность	1: 2000	1: 1000	1: 100	2 балла
Прозрачность (по шрифту), см	0	Прозрачная	Прозрачная	Прозрачная
Концентрация пестицидов, мг/дм ³ :				
хлорофос	11,1	9,7	0,005	—
метафос	2,2	1,8	0,005	—
ДДТ	45,5	0,3	0,3	0,005
полихлорпинен	26,7	0,2	0,2	0,005
шинеб	41,5	7,5	—	—
медный купорос	16,0	Следовые количества	0	0
сера	94,5	То же	0	0
Концентрация сопутствующих загрязнений, мг/дм ³ :				
СПАВ	19,0	16,0	1,4	0
нефтепродукты	300	37	0	0
механические примеси	1000	0	0	0

Примечания. 1. Содержание реагентов в сточной воде (мг/дм³): каустическая сода — 200, кальцинированная сода — 900, хлорная известь — 136.
2. Нуль означает — не обнаружено.

В процессе озонирования происходит деструкция большинства содержащихся в очищаемой воде пестицидов и продуктов их гидролиза. Одновременно улучшаются санитарно-гигиенические показатели воды.

После обработки озоном воду отводят низконапорным трубопроводом на фильтры с активным углем для удаления веществ, не окисленных или частично окисленных озоном (хлорорганические соединения, остаточные количества СПАВ, нефтепродукты). Осадок из отстойника насосами подается в шламонакопитель, а после уплотнения, вместе с нефтепродуктами и СПАВ из сборника плавающих веществ направляется на сжигание.

Универсальность предлагаемой схемы проверена на примере модельных растворов, имитирующих сточные воды различного состава. Модельная сточная вода I содержит ограниченный перечень пестицидов при относительно высоком их содержании, что характерно для резервных баз, на

которых складываются значительные количества однотипных препаратов. В модельной сточной воде II перечень загрязнений насчитывает до 20 препаратов, содержащихся в небольших количествах. Такие условия создаются на прирельсовых и глубинных складах.

Результаты очистки модельных сточных вод I и II представлены в табл. 43 и 44.

ТАБЛИЦА 44. Эффективность очистки модельных сточных вод II

Показатель	Исходная сточная вода	Вода после обработки		
		отстаивание и фильтрование	озонирование в течение 25 мин ($DO_3 = 0,025 \text{ кг/м}^3$)	адсорбция на угле КАД
ХПК, мг/дм ³	422	—	67	3
pH	11,0	10,9	10,9	9,6
Цвет	Соломенно-желтая	Соломенно-желтая	Бесцветная	Бесцветная
Запах				
характер	Нефти	Нефти	Сырости	Сырости
интенсивность	1 : 200	1 : 200	1 : 5	2 балла
Прозрачность (по шрифту), см	0,4	Слабая муть	Прозрачная	Прозрачная
Концентрация пестицидов, мг/дм ³ :				
кельтан	0,028	0,005	0,005	0
ФОП				
по общему Р	1,09	0,005	0	0
по веществам	1,68	0	0	0
ТМТД	0,11	0	0	0
шинеб	2,04	0	0	0
эптам	0,27	0,1	0	0
бетанал	0,33	0,03	0	0
феназол	0,22	0,02	Следовые количества	0
дихлоральмочевина	9,27	0	0	0
ДНОК	0,66	} $\Sigma 0,28$	0	0
нитрафен	0,104			
сера	11,12	0,25	0	0
медный купорос в пересчете на Cu (II)	2,38	0,05	0,05	0
Концентрация сопутствующих загрязнений, мг/дм ³ :				
моющее средство	232	90	1,0-1,4	0
„Комплекс“				
нефтепродукты	208	0,85	0	0
механические примеси	700	0	0	0

Примечания: 1. Содержание реагентов в сточной воде (в мг/дм³): каустическая сода — 308, кальцинированная сода — 876, хлорная известь — 130.

2. Нуль означает — не обнаружено.

В обоих вариантах вода пригодна для повторного использования. Стоимость очистки 1 м³ воды 1,07 руб. Сравнение рекомендуемого метода обезвреживания с термическим показало, что он обеспечивает годовую экономию: водопотребления и водоотведения — 28 187 м³, условного топлива — 7 тыс. т, капитальных затрат — 143,6 тыс. руб. В сравнении с реагентным методом — экономию 10 га территории, отводимой под испарительные площадки для одной станции, и исключает загрязнение окружающей среды пестицидами и солями.

Нами разработана технология очистки сточных вод сложного состава, образующихся на базе, предназначенной для стоянки, хранения, технического обслуживания и текущего ремонта транспортных средств, обеспечивающих перевозку и внесение в почву минеральных удобрений и пестицидов. Суточный объем сточных вод, подлежащих очистке, 4,3 м³. Годовой расход при работе в течение нескольких месяцев 43,2 м³. Состав сточных вод с общим содержанием пестицидов, равным 37,63 мг/дм³, представлен ниже:

Хлорофос, 80 %-й с. п.	0,6	Гексахлоран, 12 %-й с. п.	14,4
Метафос, 20 %-й к. э.	0,20	Полихлоркамфен, 50 %-й к. э.	0,2
Фосфамид, 40 %-й к. э.	0,12	ДНОК, 40 %-й с. п.	1,1
ИМТД, 80 %-й с. п.	1,5	Акрекс, 30 %-й к. э.	1,1
Купрозан (56 % гипохлорита меди и 15 % пинеба), 80 %-й	2,6	Трефлан, 25 %-й к. э.	0,19
Полихом (гипохлорит меди и поликарбацин 1 : 3)	2,6	Нитрафен, 65—76 %-й д. в. *, смеси нитрофенолов	0,15
Эрадикан-экстра (72,2 % эптама и 27,8 % антидота)	1,6	Феназон, 62 %-й с. п.	0,22
Фентурам, 65 %-й с. п.	1,6	Рамрод, 65 %-й с. п.	0,35
Агразин, 50 %-й с. п.	1,7	ТХАН	1,8
Симазин, 80 %-й с. п.	1,7	Медный купорос	0,7
Прометрин, 50 %-й с. п.	1,7	Нефтепродукты (следовые количества бензина, керосина)	200
Зеалос (15 % агразина, минеральное масло и эмульгатор КЭ)	1,5	Механические примеси	700

* Д. в. — действующее вещество (остальные сокращения см. выше).

Помимо указанных пестицидов в сточной воде присутствуют хлорная известь (100 мг/дм³), кальцинированная сода (2 000 мг/дм³) и моющее средство „Дегмос“ (1 000 мг/дм³). В состав „Дегмоса“ входят анионоактивные СПАВ и неорганические соли (кальцинированная сода — не более 30 %, силикат натрия — не менее 6 %, триполифосфат — не менее 10 %, спирторастворимые вещества — не менее 5,5 %, активный кислород — не менее 0,5 %, влага не более 10 %). Применяют „Дегмос“ в виде 5 % водных растворов.

Из-за сложного состава сточных вод технологическая схема, как и описанная ранее, включает окислительные и адсорбционные процессы.

В связи с небольшим объемом сточных вод, технологию очистки следовало упростить. С этой целью нами изучена возможность применения для обезвреживания сточных вод торфяных и угольных фильтров в сочетании с УФ-облучением.

Исследование проведено на модельном растворе, имитирующем реальные сточные воды со следующими показателями:

ХПК, мг/дм ³	497,0
pH	11,5
Цвет	Желто-зеленая
Цветность, градусы	125–140
Запах	Эфиров дитиофосфорной кислоты
Общая концентрация, мг/дм ³ :	
пестицидов	37,63
реагентов	4000,0
нефтепродуктов	200,0
механических примесей	700,0

Первый этап обработки — процесс коагуляции, протекающий за счет присутствия в сточной воде кальцинированной соды и хлорной извести. Время отстаивания 48 ч. Высокое значение pH способствует гидролитическому разложению ФОС — хлорофоса, метафоса и фосфамида. Под действием хлорной извести частично окисляются производные дитиокарбаминной кислоты (ТМТД, цинеб, поликарбацин).

После отстаивания значение ХПК снижается до 100–135 мг/дм³, что объясняется, по-видимому, удалением из воды на этой стадии основной массы поверхностно-активных веществ (до 80 %). Концентрация (в мг/дм³) составляет: хлорофоса — 0,005, метафоса — 0,015, фосфамида — менее 0,001, нефтепродуктов — 8,0; механические примеси отсутствуют.

Пестицидный состав осветленной воды представлен гексахлораном, производными *симм*-триазинов, моно- и динитрофенола, трихлорацетатом натрия, феназоном, рамродом.

Для удаления остаточных количеств пестицидов сточную воду после отстаивания подвергают дальнейшей обработке с использованием торфа или активного угля. Способность торфа выщелачиваться могла осложнить его применение из-за вторичного загрязнения воды гумусовыми веществами. Для проверки этого проведена специальная серия опытов. Отстоянную сточную воду фильтруют через слой высушенного торфа (размер частиц 0,25–3,0 мм). Время контакта воды с сорбентом составляет 20 мин. Степень вымывания гумусовых веществ контролируют по цветности воды, выходящей из фильтра, и значению ХПК. Как показали опыты, по мере пропускания воды через фильтр торф постепенно пептизируется и скорость фильтрования уменьшается. Через 24 ч фильтрование полностью прекращается.

ТАБЛИЦА 45. Влияние способа обработки сточной воды на ее показатели

Показатель	Исходная сточная вода	Сточная вода после обработки			
		фильтрование через торф	по варианту I	по варианту II	по варианту III
pH	11,0–11,2	11,0–11,2	6,8–7,0	7,7	8,2
ХПК, мг/дм ³	150–160	760	195	73	51
Цвет; цветность, градусы	140	Цвет дегтя	600	Бесцветная	400

В целях уменьшения выщелачивания окрашенных соединений и удаления их из раствора нами проверено три варианта обработки: I — предварительное подкисление воды с последующим фильтрованием через торф; II — подкисление, фильтрование и последующая коагуляция; III — подкисление, фильтрование и последующее озонирование (30,6 мг О₃ на 1 дм³ воды). Результаты представлены в табл. 45.

При отстаивании озонированной воды выпадают хлопья бурого цвета и раствор обесцвечивается.

В целом исследование показало, что использование торфа для очистки сточных вод от пестицидов требует предварительного подкисления воды и последующего удаления вымываемых из сорбента гумусовых веществ. Высокое значение ХПК очищенной воды требует применения дополнительных мероприятий на завершающем этапе очистки, что резко усложняет технологическую схему и делает ее в данных условиях не рентабельной.

Изучение условий адсорбции органических веществ в сточной воде после отстаивания активным углем осуществлено в статических условиях с использованием угля марки КАД_нодн (размер зерен 0,5–0,1 мм). Эффективность очистки характеризуется значением ХПК. Адсорбционная емкость угля — 37,5 мг ХПК на 1 г угля. Доза угля, обеспечивающая снижение ХПК от 100–125 мг/дм³ до принятого нами значения ХПК очищенной воды, равного 25 мг/дм³, составляет 2–2,7 г/дм³. Учитывая целесообразность проведения процесса в динамических условиях, количество угля, требующееся для очистки 1 м³ сточной воды, увеличено на 30–40 %. Отсюда расход угля на 1 м³ воды составил 3,3 кг, суточный расход — 13,2 кг. Время контакта воды с адсорбентом 30 мин.

На завершающем этапе очистки воды применено фотохимическое окисление, обеспечивающее дальнейшее обезвреживание пестицидов и разложение остаточных количеств органических веществ. Использование фотолиза повышает надежность технологии в случае расширения ассортимента загрязнений, не полностью или совсем не удаляющихся в процессах коагуляции и адсорбции. Воду облучают лампой высокого давления ПРК-4 в течение 10 мин. Источник УФ-излучения расположен

на расстоянии 15 см от поверхности воды. Толщина слоя в кювете 3,5 – 4 см.

Результаты обработки воды по предложенной схеме представлены в табл. 46.

Как следует из этих данных, очищенную сточную воду можно повторно использовать для приготовления обезвреживающих растворов и мойки сельскохозяйственных машин.

Наряду с производствами пестицидов и складами их хранения источником загрязненной пестицидами воды являются тепличные хозяйства. Обработку растений, выращиваемых в закрытом грунте, осуществляют хлор- и фосфорорганическими соединениями (инсектициды и акарициды), карбаматами, динитрофенолами, биопрепаратами, неорганическими соединениями (фунгициды). Некоторые данные о пестицидах, применяемых в закрытом грунте, приведены в табл. 47.

ТАБЛИЦА 46. Показатели качества воды на разных стадиях обработки

Показатель	Сорбция активным углем	Последующее УФ-облучение
ХПК, мг/дм ³	25–31	12,0
pH	9,6–10,5	10,2
Цвет; цветность, градусы	Бесцветная	52,0
Запах	Отсутствует	Отсутствует
Прозрачность, см	30	30
Концентрация, мг/дм ³ :		
хлорофос	0,005	0,005
метафос	0,001	0,001
фосфамид	0,001	0,001
ТМТД	} Следовые количества*	>0,04*
купрозан		
полихом		
эрадикан	Не обнаружен	>0,06
гексахлоран	Следовые количества	Отсутствует
атразин	>0,08	>0,03
симазин	>0,14	>0,03
прометрин	>0,03	>0,03
ДНОК	} >0,05**	>0,05**
акрекс		
нитрофен		
трефлан	>0,02	Следовые количества
феназон	0,10	То же
рамрод	0,12	0,05
ТХАН	0,36	0,22
дегмос	0,6 ³ *	0,6 ³ *

* Суммарное содержание в пересчете на CS₂.

** Суммарное содержание в пересчете на моно- и динитрофенолы.

³ По содержанию СПАВ.

ТАБЛИЦА 47. Характеристика пестицидов, применяемых в закрытом грунте

Пестицид	ЛД ₅₀ , мг/кг	ПДК, мг/дм ³	Растворимость, г/дм ³
Хлорофос	500	0,05	123–150
Карбофос	1375	0,05	0,145
Фосфамид	220–250	0,03	25–39
Актеллик	2050	—	Тр. р.
ГХЦГ	500	0,02	8,5 · 10 ⁻³
Кельтан	730	—	Н. р.
Тедион	5000	—	Н. р.
Акрекс	140	0,05	Тр. р.
Каратан	980–1190	—	Н. р.
Цинеб	2000	0,03	Н. р.
ТМТД	780–860	—	Тр. р.
Купрозан	400	0,1	Н. р.
Поликарбацин	6100	0,2	Н. р.
Беномил	9590	0,5	Тр. р.
Топсин-М	6600	—	Тр. р.
Трихотecin	400	—	Н. р.
Хлорокись меди	470	0,1	Н. р.
Сера коллоидная	Малотоксичная	—	Н. р.

Примечание. ЛД₅₀ — токсичность для теплокровных. Тр. р. — труднорастворимое соединение. Н. р. — нерастворимое соединение.

Согласно данным [240], качественный и количественный состав дренажных сточных вод трех тепличных хозяйств выглядит следующим образом:

	I	II	III
pH	7,0–7,95	7,8	7,8
БПК, мг/дм ³	3–15	4	—
ХПК, мг/дм ³	157–194	347	—
Содержание, мг/дм ³ :			
взвешенные вещества	0–58	127	24,5
азот аммонийный	25–75	—	—
азот нитратный	82,6–157,5	9,6	1,3
хлориды	100–120	—	—
фосфаты (в пересчете на P)	0,5	—	—
плотный остаток	1133–2690	1598	322
прокаленный остаток	635–620	928	301

Концентрация пестицидов (в мг/дм³) в дренажных сточных водах двух тепличных хозяйств приведена ниже:

	I	II
Гептахлор	0,075	—
Хлорокись меди	0,05–0,15	—
Медь (Cu ²⁺)	—	0,18–0,2

Карбофос	0,04–0,1	0,01
Кельтан	0,07–0,13	0,07–0,13
Цинеб	0,05–0,15	–
ДДК	0,075	–
Акрекс	0,03–0,05	0,03–0,05

В зависимости от времени года и условий обработки содержание пестицидов в дренажных водах может колебаться от сотых и десятых долей до миллиграммовых количеств в 1 дм³.

Вынос пестицидов с дренажными водами тепличного комбината площадью 6 га с почвенным грунтом изучен в работе [241]. Для полива растений применена вода из технического водопровода (20 000 м³ в год). Объем дренажного стока составляет 10–20 % от нормы полива. Сточные воды характеризуются следующими показателями:

Температура, °С	16–19	Концентрация, мг/дм ³ :	
Запах, баллы	1–2	гидрокарбонаты	120–145
	(болотный)	калий (K ⁺)	35–144
Прозрачность, см	74–122	натрий (Na ⁺)	45–85
Цветность, градусы	10–125	кальций (Ca ²⁺)	95–110
pH	7,6–8,4	магний (Mg ²⁺)	25–60
Концентрация, мг/дм ³ :		растворенный O ₂	3,0–5,5
хлориды	117–200	сухой остаток	320–1600
сульфаты	240–360	ХПК бихр, мг/дм ³	150–300
фосфаты	18–26		

Исследования проведены в течение трех культурооборотов. Индивидуальные пестициды содержатся в дренажных водах в концентрациях меньших ПДК:

Пестицид	Остаточная концентрация, мг/дм ³	ПДК, мг/дм ³
Актеллик	0,005–0,036	–
Карбофос	0,010–0,042	0,05
Фосфамид	0,010–0,014	0,03
Акрекс	0,002–0,021	0,05
Каратан	0,004–0,007	–
ГХЦГ	Не обнаружен	0,02
Кельтан	–	–
Цинеб	0,008	0,03
Беномил	Не обнаружен	0,50

Максимальная концентрация пестицидов в дренажных водах обнаружена в начале вегетационного периода, когда растения обрабатывали растворами пестицидов 7–8 раз в месяц, минимальная – в период, предшествующий сбору урожая, через 20 сут после прекращения обработки. Максимум содержания пестицидов приходится на первые 3–5 сут после их применения. Уровень концентрации находится в прямой зависимости от растворимости препарата. С течением времени содержание пестицидов в воде снижается. Решающую роль при этом играет устойчивость

этих соединений к гидролизу. Быстро гидролизующийся карбофос не обнаруживается в сточных водах через 10 сут, в то время как более устойчивый актеллик аналитически определяется почти через месяц после его применения.

Как правило, для обработки применяют смеси пестицидов: карбофос—акрекс, карбофос—акрекс—фосфамид, актеллик—акрекс—цинеб, карбофос—актеллик—каратан и др. Установлено, что при одновременном использовании нескольких пестицидов в 48 % случаев суммарная остаточная концентрация (в мг/дм³) составляет 1,4—1,82; в 34 % — 1,1—1,4; в 18 % — 0,57—1,1, т. е., как правило, превышает предельно допустимое содержание для смеси пестицидов.

Многообразие пестицидов, используемых в тепличных хозяйствах, их различные химические свойства и формы применения, а также сравнительно низкая концентрация загрязнений затрудняют очистку такого вида сточных вод.

В настоящее время способы обезвреживания сточных вод тепличных хозяйств практически не разработаны. В близких по составу коллекторно-дренажных водах, образующихся в районах орошаемого земледелия, для инактивации пестицидов рекомендовано использовать буферные пруды или специальные каналы, после выдерживания в которых сточные воды сбрасывают в водоемы. Однако такой способ очистки требует значительных территорий и не гарантирует обезвреживания стойких препаратов.

Разработке комплексной технологической схемы очистки сточных вод тепличных хозяйств от сложной смеси пестицидов посвящено исследование [242].

При выборе методов очистки учтены свойства присутствующих в сточных водах загрязняющих веществ и особенности системы водоотведения тепличных комбинатов, исключающие возможность применения сложных очистных сооружений. Предпочтение отдано безреагентным методам очистки. В основу комплексной схемы очистки сточных вод положена комбинация легко осуществимых в технологии водоочистки процессов гидролиза, электрокоагуляции и фотохимического окисления, широко применяемого для обеззараживания воды.

Предварительно определены кинетические параметры гидролитического и фотохимического разложения препаратов применительно к сточным водам тепличных хозяйств (табл. 48), а также установлены условия удаления исследуемых пестицидов сульфатом алюминия. В исследованиях используют дренажные воды действующих теплиц (рН 8—8,3; ХПК 160—300 мг/дм³), в которые вводят добавки пестицидов — 2—10 мг/дм³ в пересчете на активное вещество. Степень очистки воды от пестицидов контролируют на каждом этапе обработки.

Опыты показали, что гидролитическое разложение может быть использовано для частичной инактивации ряда пестицидов. При обра-

ТАБЛИЦА 48. Кинетические параметры гидролитического и фотохимического разложения пестицидов

Пестицид	Гидролиз		Фотолиз	
	$K \cdot 10^3, \text{ч}^{-1}$	$\tau_1, \text{сут}$	$K \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$\tau_2, \text{мин}$
Актеллик	0,63	46,2	30,70	9,8
Хлорофос	9,38	3,1	7,80	38,4
Карбофос	5,61	5,2	2,50	119,8
Фосфамид	2,75	10,5	5,40	55,5
Акрекс	0,91	31,6	2,40	124,8
Каратан	1,26	22,9	4,80	62,4
ГХЦГ	—	—	2,05	146,1
Кельтан	—	—	4,20	71,3
ТМТД	0,21	138,2	6,80	44,1
Цинеб	1,71	16,9	7,05	42,4
Поликарбацин	0,71	40,7	—	—
Топсин	—	—	4,10	73,1
Беномил	—	—	4,20	71,3

Примечание. τ_1 — время разложения вещества на 50 %, τ_2 — на 95 %.

ботке водных растворов пестицидов УФ-лучами наблюдается деструкция большинства исследованных препаратов. Особенно эффективно этот процесс протекает в случае ФОП, динитрофенолов и карбаматов. Фотолиз существенно интенсифицируется при увеличении продолжительности экспозиции и мощности излучения.

Согласно расчету, 95 %-е разложение большинства исследованных пестицидов обеспечивает облучение в течение 1 ч, в случае очень устойчивых веществ — в течение 2 ч.

Ввиду того, что при УФ-облучении тио- и дитиофосфаты могут переходить в более токсичные кислородные аналоги, определена антихолинэстеразная активность продуктов разложения актеллика, фосфамида и карбофоса, характеризующая их токсичность. При исходной концентрации (C_0) препаратов 2,0–2,5 мг/дм³ и экспозиции 1 ч только при разложении карбофоса обнаружены следовые количества (1×10^{-3} мг/дм³) ингибитора холинэстеразы. Степень удаления пестицидов электрокоагуляцией зависит (табл. 49) от плотности тока (ρ , мА/см²) и дозы алюминия ($D_{\text{Al}^{3+}}$, мг/дм³).

Даже при значительных дозах коагулянта степень удаления ФОП, гексахлорана и ТМТД составляет не более 20 %. В то же время эффект очистки от малорастворимых веществ превышает 90 %.

Проведенные исследования легли в основу технологии очистки сточных вод тепличных хозяйств, включающей гидролиз и осветление, фотохимическое окисление и электрокоагуляцию. Эффективность предлагаемой технологической схемы проверена на лабораторной установке (рис. 51).

ТАБЛИЦА 49. Эффективность удаления пестицидов электрокоагуляцией

Пестицид	C_0 , мг/дм ³	Степень удаления, %		
		$\rho = 1 \div 2$, $D_{Al^{3+}} = 8 \div 15$	$\rho = 4 \div 8$, $D_{Al^{3+}} = 67 \div 101$	$\rho = 15 \div 20$, $D_{Al^{3+}} = 130 \div 150$
Актеллик	7,1	1,7	6,7	11,6
Хлорофос	6,4	1,1	4,7	9,9
Карбофос	9,6	6,6	13,3	19,6
Фосфамид	6,6	4,3	10,4	18,9
ГХЦГ	2,3	1,5	11,5	15,8
Кельтан	4,2	30,0	56,4	97,9
Каратан	9,8	68,0	94,7	99,1
Акрекс	6,4	20,7	36,1	96,9
Цинеб	2,8	60,4	90,1	95,1
ТМТД	3,2	—	14,6	22,0
Купрозан	1,4	—	—	98,4
Беномил	6,3	—	52,6	64,8
Топсин	0,8	—	51,4	73,4
Сера	22,1	64,8	99,9	99,9
Хлорокись меди	0,6	—	99,9	99,9

Исходную сточную воду подают в приемник-усреднитель вместимостью 5 дм³ и выдерживают в течение 12 сут при 20 ± 2 °С. При этом осаждаются взвешенные вещества и частично гидролизуются пестициды. Прозрачная отстоявшаяся вода поступает в многосекционную проточную кювету с водяным охлаждением и облучается УФ-лучами при 365 нм лампой высокого давления ПРК-4. Лампа расположена на высоте 15 см над уровнем жидкости. Толщина слоя воды в кювете составляет 3,5–4,0 см. Продолжительность экспозиции 1 ч.

После облучения обрабатываемая вода поступает в камеру проточного электрокоагулятора, где раствор насыщается гидроксидом алюминия.

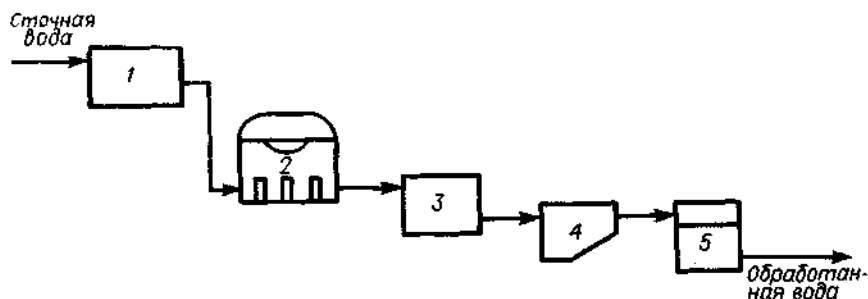


Рис. 51. Технологическая схема очистки дренажных вод;

1 – приемник-усреднитель; 2 – УФ-установка; 3 – электрокоагулятор; 4 – отстойник; 5 – фильтр

Электродами служит листовой алюминий толщиной 1,1 мм, расстояние между электродами 10 мм. Концентрацию гидроксида алюминия в растворе поддерживают изменением скорости потока жидкости и плотности тока на электродах. При расходе сточной воды 1,4–2,0 дм³/ч и плотности тока 15 мА/см² концентрация коагулянта составляет 130–150 мг/дм³.

Воду, содержащую взвесь гидроксида алюминия, направляют в отстойник, где в течение 1 ч коагулянт отстаивается и осаждается. Для полного удаления осадка воду фильтруют.

Степень удаления пестицидов контролируют поэтапно (табл. 50).

Предложенная схема обеспечивает очистку сточных вод тепличных хозяйств от пестицидов до уровня, позволяющего сбрасывать их в открытые водоемы.

Загрязнение природных и сточных вод пестицидами и отрицательная роль последних в формировании показателей качества воды требует создания экономичных и надежных способов их обезвреживания. Как видно из приведенного в книге материала, в большом числе исследований, посвященных этому вопросу, установлены условия осуществления ряда химических и физико-химических процессов, обеспечивающих обезвреживание пестицидов в водных растворах. Однако считать эту задачу полностью решенной в настоящее время еще нельзя.

ТАБЛИЦА 50. Эффективность удаления пестицидов фотолизом с последующей коагуляцией и фильтрованием

Пестицид	C ₀ , мг/дм ³	Степень удаления, %	
		фотолизом	коагуляцией и фильтрованием
ГХЦГ	3,82	56,9	66,9
Кельтан	2,80	84,0	97,8
Акрекс	4,85	82,3	98,7
Каратан	5,40	94,4	99,7
Актеллик	4,75	99,9	99,9
Карбофос	5,20	97,4	99,9
Фосфамид	3,70	89,2	99,4
Хлорофос	5,08	99,9	99,9
Сера	22,40	4,2	99,9
Хлорокись меди	0,36	16,3	99,9
Цинеб	3,20	99,9	99,9
ТМТД	2,80	99,9	99,9
Купрозан	0,50	99,9	99,9
Беномил	2,30	96,4	99,9
Топсин	2,60	93,4	96,8

В целях дальнейшего развития технологии обезвреживания пестицидов и совершенствования этого процесса необходимо:

добиться снижения стоимости используемых реагентов, в частности озона и сорбентов, за счет создания отечественных озонаторных установок, обеспечивающих высокую степень использования озона, и разработки новых сорбентов взамен дефицитных активных углей;

тщательно исследовать условия обезвреживания пестицидов в водах с высоким содержанием солей и органических веществ.

Технология очистки сточных вод от пестицидов должна обеспечивать возможность повторного использования очищенной воды в производстве и утилизацию отходов.

Особое внимание следует уделить созданию передвижных, компактных установок, допускающих замену отдельных блоков при изменении качества воды и обеспечивающих очистку природных и сточных вод при отсутствии или нецелесообразности строительства стационарных очистных сооружений.

Решение перечисленных задач позволит значительно удешевить процесс обезвреживания пестицидов, одновременно повысить надежность очистки и ликвидировать загрязнения окружающей среды.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тихонова Р. А., Захаренко В. А., Черкасова А. А., Дульман А. Д. // Хим. пром. за рубежом. 1976. № 10. С. 1–37.
2. Врочинский К. К., Маковский В. Н. Применение пестицидов и охрана окружающей среды. Киев: Вища школа, 1979. 206 с.
3. Штаркас Е. М. // Гигиена и сан. 1972. № 2. С. 106–108.
4. Колосков И. А., Пастухов Б. В. // Тр. ин-та экспер. метеорол., гидрометеорол. и контроля природ. среды/Гос. Ком. СССР. 1978. Вып. 9 (82). С. 42–45.
5. Бобовникова Ц. И., Егоров В. В., Сиверина А. А., Фенасков Т. П. // Тр. ин-та экспер. метеорол./Гл. Упр. гидрометслужбы при СМ СССР. 1976. Вып. 4 (56). С. 123–126.
6. Врочинский К. К., Гребенюк С. С., Бурштейн А. Л. // Гигиена и сан. 1968. № 11. С. 69–72.
7. Пулатов А. П. // Гидрогеология и инженерная геология аридной зоны СССР. Ташкент: ФАН, 1969. Вып. 9. С. 45–50.
8. Акимов А. М., Бабич А. И. // Гигиена и сан. 1975. № 6. С. 110.
9. Падерова В. А. // Там же. № 9. С. 96–97.
10. Федорова Л. И., Белов Р. С., Волчок Л. Г. и др. // Вопросы гигиены села (Сб. мат. Саратовского НИИ сельск. гиг.). Саратов: Саратовский ун-т, 1975. С. 60–64.
11. Гончарук Е. И., Циприян В. И., Стефанский К. С., Перельгин В. М. // Гигиена и сан. 1975. № 10. С. 18–22.
12. Штанников Е. В., Степанова Н. Ю., Ильин И. Е., Елисеев Ю. Ю. // Там же. 1980. № 6. С. 14–16.
13. Черкинский С. Н., Акулов К. И., Кросовский Г. Н. // Там же. № 5. С. 36–38.
14. Мельников Н. Н. Химия и технология пестицидов. М.: Химия. 1977. 768 с.

15. Шрадер Г. Новые фосфорорганические инсектициды: Пер. с нем./Под ред. Н. Н. Мельникова. М.: Мир, 1965. 478 с.
16. Розенгарт В. И.//Химия в с. х. 1978. № 1. С. 54-64.
17. Коган Ю. С.//Гигиена применения, токсикология пестицидов и клиника отравлений/Под ред. Л. И. Медведя. Киев: ВНИИГИНТОКС, 1967. Вып. 5. С. 235-325.
18. Faust S. D., Gamaa H. M.//Environ. Lett. 1972. V. 3. № 3. P. 171-201.
19. О-Брайн Р. Токсичные эфиры кислот фосфора: Пер. с англ./Под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Мир, 1964. 626 с.
20. Muhlmann R., Schrader G.//Z. Naturforsch. 1957. № 12. S. 196.
21. Ruzicka J. H.//J. Chromatogr. 1967. V. 31. P. 37.
22. Петрова Т. М.//Агрохимия. 1985. № 8. С. 93-99.
23. Клисенко М. А., Гиренко Д. Б., Лейко З. А.//Там же. С. 87-92.
24. Mortland M., Raman K.//J. Agr. Food Chem. 1967. V. 15. №1. P. 163-167.
25. Марченко П. В., Гречко А. В., Кравец Е. В.//Химия и техн. воды. 1981. Т. 3. № 5. С. 433-435.
26. Гречко А. В., Марченко П. В., Шевченко М. А.//Там же. 1980. Т. 2. № 1. С. 28-30.
27. Иванова О. П., Чура Д. А., Маненко А. К.//Гигиена и сан. 1986. № 11. С. 21-24.
28. Robeck G. G., Dostal K. A., Cohen J. M., Kreissl J. F.//J. Amer. Water Works Assoc. 1965. V. 57. № 2. P. 181-200.
29. Bauer U.//Vom Wasser. 1972. Bd. 39. S. 161-187.
30. Dennis H. William, Meier P. Eugena//Environ, Sci. and Technol. 1979. V. 13. № 5. P. 594-598.
31. Гречко А. В., Таран П. Н., Шевченко М. А., Гончарук В. В.//Химия и техн. воды. 1988. Т. 10. № 1. С. 61-63.
32. Laplanche A., Martin G., Tonnard F.//Ozone: Sci. and Eng. 1984. V. 6. № 3. P. 207-219.
33. Клисенко М. А.//Химия в с. х. 1976. № 9. С. 57-62.
34. Нестерова И. П., Патрашку Ф. И.//Там же. 1982. № 4. С. 39-40.
35. Циприян В. И., Гречко А. В., Марценюк Н. И., Шевченко М. А.//Гигиена населенных мест. 1984. Вып. 23. С. 55-60.
36. Головатый В. Г., Шабельников В. П., Клисенко М. А., Гиренко Д. Б.//Теорет. и эксперим. химия. 1986. Т. 22. № 5. С. 632-635.
37. Циприян В. И., Славина Р. В., Савицкая Р. Я. и др.//Гигиена и сан. 1974. № 9. С. 14-17.
38. Королев А. А., Шиган С. А., Витвицкая Б. Р.//Там же. 1972. № 8. С. 99-101.
39. Новиков В. К., Паскуцкая Л. Н., Рыбакова Л. П.//Технол. очистка питьевой воды и санитарно-гигиенические требования к ее качеству. М. 1974. С. 34-41.
40. Лаврухина Ж. М.//Научн. основы технол. очистки воды. Киев: Наукова думка, 1973. С. 47-49.
41. Eichelberger J. W., Lichtenberg J. J.//J. Amer. Water Works Assoc. 1971. V. 63. № 1. P. 25-27.
42. Bowman B. T., Sans W. W.//Soil Sci. Soc. Amer. J. 1977. V. 41. № 3. P. 514-519.
43. Mingelgrin U., Salzman S., Yaron B.//Soil Sci. Soc. Amer. J. 1977. V. 41. № 3. P. 519-523.
44. Rosenfield C., Valkenburg W. Van.//J. Agr. Food Chem. 1965. V. 13. № 1. P. 68-72.
45. Salzman S., Yariv S.//Soil Sci. Soc. Amer. J. 1976. V. 40. № 1. P. 34-38.
46. Разложение гербицидов: Пер. с англ./Под ред. Н. Н. Мельникова. М.: Мир, 1971. 358 с.
47. Vontor T., Vocera M.//Czech. Chem. Commun. 1973. V. 38. P. 3139-3145. Vontor T., Socha J., Vocera M.//Ibid. 1972. V. 37. P. 2183-2196.
48. Короткова О. А.//Химия в с. х. 1976. № 5. С. 66-70.
49. Людвиг Р., Торн Дж.//Успехи в области изучения пестицидов: Пер. с англ. М.: ИЛ, 1962. 166 с.

50. *Halls D. Y.*//Microchimica Acta. 1969. № 1. P. 62–77.
51. *Клисенко М. А., Векштейн М. Ш.*//ЖОХ. 1971. Т. 51. Вып. 5. С. 1122–1127.
52. *Мазов В. К.*//Научн. конф. рационализ. и изобретателей ХМИ по разработке внедр. новых методов диагностики и лечения. Харьков. 1970. С. 68–72.
53. *Таран П. Н., Марченко В. М., Лизунов В. В., Касьянчук Р. С.*//Укр. хим. ж. 1977. Т. 43. № 5. С. 503–506.
54. *Бусев А. И., Бырко В. М., Дикусар А. И.*//Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. № 7. С. 1380–1389.
55. *Мельников Н. Н., Трунов П. П.*//Химия в с. х. 1966. Т. 4. № 10. С. 21–25.
56. *Короткова О. А.*//Химия в с. х. 1974. № 11. С. 69–73.
57. *Лурье Ю. Ю., Бурсова С. Н., Мельникова Н. С.*//Химические средства защиты растений/Под ред. Н. Н. Мельникова и Н. И. Юхтина. 1972. Вып. 2. С. 17–20.
58. *Шевченко М. А., Марченко В. М., Таран П. Н., Антонсич Е. А.*//Химия и техн. воды. 1981. Т. 3. № 4. С. 363–365.
59. *Циприян В. И., Марченко В. М., Таран П. Н.*//Актуальные вопросы окружающей среды. Киев. 1977. С. 66–68.
60. Санитарные правила по хранению, транспортировке и применению пестицидов (ядохимикатов) в сельском хозяйстве. ЦНИИТЭМ. 1975. 44 с.
61. *Выбиральский Д. Ю.*//Гигиена и сан. 1969. № 9. С. 117–119.
62. *Грин М. Б., Хартли Г. С., Вест Т. Ф.* Пестициды и защита растений: Пер. с англ./Под ред. Н. М. Голышина. М.: Колос, 1979. 384 с.
63. *Мельников Н. Н., Волков А. И., Короткова О. А.* Пестициды и окружающая среда. М.: Химия. 240 с.
64. *Шмигидина А. М.* Физико-химические методы определения микроколичеств нитрофенольных пестицидов в различных материалах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02007. Киев. 1972. 28 с.
65. *Марченко П. В., Вакуленко В. Ф.*//Химия и техн. воды. 1983. Т. 5. № 1. С. 42–44.
66. *Грушко Я. М.* Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник. Л.: Химия, 1982. 216 с.
67. *Фридман Р. А.* Применение селекционированных высокоактивных микробных культур и химических мутагенов для очистки сточных вод от органических загрязнений. М.: НИИТЭХИМ. 1982. Вып. 2 (39). 38 с.
68. *Stofer E. L., Wong C. W., Medlen D. R.*//Ozone: Sci. and Eng. 1982. V. 4. P. 177–194.
69. *Франке З., Франц П., Варике В.* Химия отравляющих веществ: Пер. с нем./Под ред. Л. И. Кнунынца и Р. М. Стерлина. М.: Химия, 1973. Т. 1. 440 с.
70. *Вакуленко В. Ф., Таран П. Н., Шевченко М. А., Милюкин М. В.*//Химия и техн. воды. 1985. Т. 7. № 4. С. 17–21.
71. *Alder R. W.*//J. Chem. Soc. Commun. 1980. № 24. P. 1184–1186.
72. *Paluch K.*//Roczniki Chemii. 1964. T. 38. S. 43–46.
73. *Radhakrishnamurti P. S., Sanu S. N.*//J. Indian Chem. Soc. 1976. V. 53. P. 1154–1185.
74. *Sims Ph. D.*//Chem. and Ind. 1983. № 7. P. 555–558.
75. *Королев А. А., Коренков В. Н., Абиндер А. А., Хитров Н. К.*//Гигиена и сан. 1974. № 11. С. 13–17.
76. *Gilbert E.*//Water Sci. and Technol. 1982. V. 14. P. 849–861.
77. *Gilbert E., Zinecker H.*//Ozone: Sci. and Eng. 1980. V. 2. P. 65–74.
78. *Hoigne J., Bader H.*//Water research. 1983. V. 17. P. 173–183; 185–194: Ibid. 1976. V. 10. P. 377–386.
79. *Вакуленко В. Ф., Таран П. Н., Гончарук В. В., Шевченко М. А.*//Химия и техн. воды. 1987. Т. 9. № 5. С. 414–416.
80. *Вакуленко В. Ф., Таран П. Н., Шевченко М. А.*//Там же. 1985. Т. 7. № 1. С. 52–54.

81. Вакуленко В. Ф., Таран П. Н., Шевченко М. А.//Там же. № 2. С. 59–60.
82. Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А. Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наукова думка, 1977. 233 с.
83. Вакуленко В. Ф., Марченко П. В.//Химия и техн. воды. 1981. Т. 3. № 2. С. 161–163.
84. Шевченко М. А., Марченко П. В., Вакуленко В. Ф., Ламах Л. Д.//Там же. № 6. С. 530–532.
85. Вакуленко В. Ф., Таран П. Н., Шевченко М. А.//Там же. 1987. Т. 9. № 2. С. 148–149.
86. Розвага Р. И., Лукьянчук В. Д.//Гигиена и сан. 1985. № 6. С. 27–29.
87. Короткова О. А.//Химия в с. х. 1975. № 5. С. 70.
88. Мотузинский Н. Ф.//Гигиена применения, токсикология пестицидов и клиника отравлений/Под ред. Л. И. Медведя. Киев: ВНИИГИНТОКС, 1971. Вып. 9. С. 86–92.
89. Свеженцова А. А., Краснова В. А., Высоцкая Н. А., Березин В. В.// 5 Всесоюз. совещание по фотохимии. Суздаль 9–21 февр. 1985. Тезисы докл. Ч.1. Черноголовка. 1985. 130 с.
90. Ульянова И. П., Назаренко Г. П.//Проблемы охраны вод. Харьков. 1975. Вып. 6. С. 56–61.
91. Вроцинский К. К., Рак Л. В., Шевченко М. А., Таран П. Н.//Гигиена и сан. 1978. № 5. С. 106–107.
92. Iovi A., Urdea V., Parlea G.//Bull. sti si tehn. Inst politehn. Timisoara Chim, 1983. V. 28. № 1–2. P. 9–14.
93. Khalafawi M. S., El-Khawaga M. N., Pal H. S.//Conserv and Recycl, 1985. V. 8. № 1–2. P. 103–133.
94. Рустамова Л., Мухомеджанов М., Тухтаев С.//Цит. по РЖХ. 1977. 5Б1137.
95. Pawlowski L., Wasag H.//Gas, woda i techn. sanit. 1984. T. 58. № 3. S. 68–69.
96. Kazimierz Seyda//Wiadomości Chemiczne. 1978. T. 32. S. 773–787.
97. Таран П. Н., Рак Л. В.//Укр. хим. ж. 1980. Т.46. Вып. 8. С. 866–868.
98. Рак Л. В., Таран П. Н., Шевченко М. А.//Химия и техн. воды. 1981. Т. 3. № 3. С. 224–226.
99. Рак Л. В., Таран П. Н.//ЖПХ. 1983. № 1. С. 152–156.
100. Рак Л. В., Таран П. Н.//Химия и техн. воды. 1982. Т. 5. № 5. С. 468–469.
101. Циприян В. И., Марценюк Н. И., Рак Л. В., Таран П. Н.//Гигиена и сан. 1984. № 3. С. 89–91.
102. Eicheisdörfer D., Harpe Th.//Vom Wasser. 1970. Bd. 37. S. 73–81.
103. Orlov V., Elmghart-Tabib M., Morvan J. M., Martin G.//Envir. Techn. Letters. 1983. V. 4. P. 491–498.
104. Рак Л. В., Таран П. Н., Шевченко М. А.//Химия и техн. воды. 1983. Т. 5. № 2. С. 161–163.
105. Рак Л. В., Таран П. Н., Шевченко М. А.//Там же. № 5. С. 468–469.
106. Горбенко-Германов Д. С., Водопьянова Н. М., Харица Н. М., Городнов М. М.//ДАН СССР. 1973. Т. 210. № 5. С. 1121–1123.
107. Циприян В. И., Марценюк Н. И., Рак Л. В., Таран П. Н.//Гигиена и сан. 1985. № 2. С. 83–89.
108. Замбровская Е. В., Метельская Е. А., Кандыбина Г. М. и др.//ЖПХ. 1974. Т. 47. С. 178–180.
109. Слосиарикова Х. М., Васильев Н. Г., Тарасевич Ю. И.//Укр. хим. ж. 1973. Т. 39. № 8. С. 789–792.
110. Дрүй Э. Г., Гар К. А., Хохрякова В. С.//ДАН СССР. 1971. Т. 200, № 4. С. 977–981.
111. Киселева Н. И.//Химия в с. х. 1975. № 5. С. 52–53.
112. Chen Long Mao, Zabik Matthew J., Leavitt Richard A.//Ind. and Chem. Prod. Res. and Rev. 1984. V. 23. № 1. P. 5–11.

113. Hoffmann J., Eichelsdörfer D.//Vom Wasser. 1971. Bd. 38. S. 197–225.
114. Шеаченко М. А., Марченко П. В., Таран П. Н. и др.//Водоподготовка и очистка промышленных стоков. Киев: Наукова думка, 1972. Вып. 9. С. 94–102.
115. Bandemer Thomas, Thiemann Wolfram//BBR: Brunnenbau, Bau Wasserwerken, Rohrleitungsbau. 1986. Bd. 37. № 11. S. 413–417.
116. Штаников Е. В.//Гигиена и сан. 1972. № 9, С. 97–99.
117. Штаников Е. В., Степанова Н. Ю.//Там же. 1977. № 1. С. 11–14.
118. Марченко П. В., Киричек М. Ф., Гречко А. В.//Химия и техн. воды. 1981. Т. 3. № 1. С. 63–66.
119. Sigworth E. A.//J. Am. Water Works Ass. 1965. V. 57. № 8. P. 1016–1024.
120. Шеаченко М. А., Марченко П. В., Таран П. Н., Кравец Е. В.//Водоснабжение и санит. техника. 1977. № 10. С. 31–32.
121. Кульский Л. А., Шаблина А. Г.//Химическая пром. Украины. 1967. № 1. С. 30–33.
122. Сосновская А. А., Власова В. И., Петряев Е. П. и др.//Вестн. Белорусского гос. ун-та им. В. И. Ленина. Сер. 11. 1984. № 1. С. 15–18.
123. Struif B., Weil L., Quentin K.-E.//Vom Wasser. 1975. Bd. 45. S. 53–73.
124. Majka I. T., Cheng H. H., Ma Neal B. L.//J. Environ. Qual. 1982. V. 11. № 4. P. 650–655.
125. Кошечкина Л. П., Бабичева А. Ф.//Химия и техн. воды. 1981. Т. 3. № 4. С. 326–327.
126. Aly O. M., Faust S. D.//J. Amer. Water Works Assoc. 1965. V. 57. P. 221–230.
127. Шарифов Р. Р., Бондарева Н. И., Гусейн-Заде Т. Л.//Азербайдж. хим. ж. 1977. № 2. С. 82–85.
128. Struif B., Weil L., Quentin K.-E.//Leitshrift fur wasser und Abwasser forschung. 1978. Bd. 11. S. 118–127.
129. Eisenhauer H. R.//J. Water Poll. contr. Fed. 1968. V. 40. P. 1887–1889; 1971. V. 43. P. 200–208; Water Research. 1971. V. 5. P. 467–472.
130. Dore M., Legube B., Langlais B.//Water Res. 1980. V. 2. № 7. P. 767–773.
131. Склярюв В. Г., Таран П. Н., Кержнер Б. К.//Химия и техн. воды. 1986. Т. 8. № 1. С. 81–83; 1987. Т. 9. № 3. С. 224–226.
132. Winkler R., Müller R.//Wasserwirtschaft – Wassertechnik. 1979. № 11. S. 369–371.
133. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 1981. 206 с.
134. Goma H. M., Faust S. D.//J. Agr. Food Chem. 1971. V. 19. № 2. P. 302–307.
135. Соболева Н. М., Носонович А. А., Гончарук В. В., Васильев Н. Г.//Химия и техн. воды. 1986. Т. 8. № 3. С. 28–31; 1987. Т. 9. № 2. С. 111–113.
136. Kearney Ph. C., Ruth J. M., Long Q., Mazzocchi P.//J. Agric Food Chem. 1985. V. 33. № 5. P. 953–958.
137. Майер-Бодэ Г. Гербициды и их остатки: Пер. с нем./Под ред. Н. Н. Мельникова. М.: Мир, 1972. 560 с.
138. Cârstea M., Drăgusiu E.//Revista de chimie. 1981. V. 32. № 1. P. 24–29.
139. Ларионова Л. А., Кешоков А. Б., Вьюнов К. Л. и др.//ЖПХ. 1982. Т. 55. № 1. С. 233–236.
140. Быховская Т. Н., Власов О. Н., Мельникова Н. А. и др.//ЖОХ. 1969. Т. 39. Вып. 7. С. 1497–1501; Реакционная способность органических соединений. Тартусский ун-т. 1972. Вып. 4. С. 1149–1159.
141. Horrobin S.//J. Chem. Soc. 1963. № 8. P. 4130–4145.
142. Мур В. И.//Успехи химии. 1964. Т. 33. Вып. 2. С. 182–204.
143. Plust Steven J., Loche Joseph R., Feher Frank J. a. o.//J. Org. Chem. 1981. V. 46. № 18. P. 3661–3665.
144. Winkler R., Beitz H.//Nachrichtenbl. Pflanzenschutz DDR. 1979. Bd. 33. № 7. S. 137–141.

145. Мартынюк В. З., Гжегоцкий М. И. // Гигиена и сан. 1967. № 2. С. 96–98.
146. Шевченко М. А., Марченко П. В., Таран П. Н., Кравец Е. В. // Водоподготовка и очистка промышленных стоков. Киев: Наукова думка, 1972. Вып. 9. С. 103–112.
147. Штанников Е. В., Подземельников Е. В. // Гигиена и сан. 1978. № 3. С. 18–23.
148. Марченко П. В., Кравец Е. В. // Научн. осн. техн. обработки воды. Киев: Наукова думка, 1975. Вып. 2. С. 77–80.
149. Штанников Е. В., Елисеев Ю. Ю. // Гигиена и сан. 1980. № 12. С. 6–9.
150. Марченко В. М., Таран П. Н. // Наука и техн. в городском хоз-ве. 1977. Вып. 41. С. 35–38.
151. Королев А. А., Ласкина В. П. // Гигиена и сан. 1975. № 8. С. 15–17.
152. Штанников Е. В., Степанова Н. Ю., Подземельников Е. В. // Гигиена и сан. 1979. № 3. С. 15–18.
153. El-Dib Mohamed, Aly Osama A. // Water Res. 1977. V. 11. № 8. P. 611–616.
154. Николаева Т. А., Плетникова И. П. // Гигиена и сан. 1975. № 7. С. 29–33.
155. Koch R. // Acta hydrochim. et hydrobiol. 1976. Bd. 4. S. 315–325.
156. Горбань Н. С., Семакова Л. В., Ковревская М. М., Михайловская Я. В. // Проблемы охраны вод. Харьков. 1975. Вып. 6. С. 61–65.
157. Nebel C. // Public. Works. 1981. V. 112. № 7. P. 68–71.
158. Ozon für die Wasseraufbereitung // Techn. heute. 1981. Bd. 35. № 1. S. 11–12.
159. Brych R. // Gas, Woda i Techn. sanit. 1981. T. 55. № 9. S. 224–227.
160. Soule B., Medlar S. // Water and Sewage Works. 1980. V. 27. № 3. P. 44–45.
161. Thier O. // Maschinen-Electrotechn. 1981. Bd. 36. № 5. S. 129–130.
162. Handbook of ozone technology and applications // Boston. 1984. V. 2. 378 p.
163. Процессы озонирования в целлюлозно-бумажной промышленности // Иванов В. В. и др. М.: МНИПИ целлюлозно-бум. и деревообработ. пром-сти. 1978. 125 с.
164. Кандзас П. Ф., Мокина А. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1972. Т. 17. № 2. С. 169–177.
165. Руденко Г. Г., Коростышевский А. С., Чайковская М. А., Мордвинова И. Н. // Наука и техн. в городском хоз-ве. 1981. Вып. 47. С. 50–59.
166. Королев А. А., Богданов М. В., Витвицкая Б. Р. // Гигиена и сан. 1975. № 1. С. 16–19.
167. Кравец Е. В., Лизунов В. В., Марченко П. В. // Химия и техн. воды. 1980. Т. 2. № 1. С. 44–46.
168. Выберальски Д. Ю. // Гигиена и сан. 1980. № 5. С. 48–49.
169. Sztark W. // Environ. Prot. Eng. PRL. 1982 (1983). T. 8. № 1–4. S. 171.
170. Steiner J., Singley J. // J. Amer. Water Works Assoc. 1979. V. 71. № 5. P. 284–286.
171. Шевченко М. А. // Химия и техн. воды. 1980. Т. 2. № 5. С. 440–449.
172. Лимонова Т. П., Бабенков Е. Д. // Методы осветления и обеззараживания природных вод // Под ред. Е. Ф. Кургаева. М.: Транспорт, 1979. Вып. 613. С. 43–61.
173. Клячко В. А., Апельцин И. Э. Очистка природных и сточных вод. М.: Лит. по строит., 1971. 578 с.
174. Mörgeli B. // Gas-Wasser-Abwasser. 1972. Bd. 52. № 5. S. 142–146.
175. Штанников Е. В. // Гигиена и сан. 1975. № 7. С. 25–29.
176. Неганова С. В. // Там же. 1969. № 9. С. 107–109.
177. Климкина Н. В., Цыплакова Г. В., Трухина Г. М. и др. // Гигиена и сан. 1987. № 1. С. 16–19.
178. Либман Б. Я., Фукс Н. Ш. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1967. Т. 12. Вып. 6. С. 651–657.
179. Stutz C. N. // Chem. Eng. Progr. 1966. V. 62. № 10. P. 82.
180. Сотников Е. В., Маркова П. Н. // Хим. технология. 1968. № 10. С. 18 (738).

181. Методические указания по химическому обезвреживанию ТМТД в сточных водах семенных заводов. М.: Минздрав СССР. ВНИИГИНТОКС. 1977. С. 9.
182. *Шурыгин А. П., Бернардинер М. Н.* Огневое обезвреживание промышленных сточных вод. Киев: Техніка, 1976. 200 с.
183. *Лубянский М. Л., Трефилов В. Н.*//Хим. пром. 1976. № 5. С. 23–25.
184. *Shah M. S., Kantawala D., Dave R. N.*//Chem. Age India. 1974. V. 24. № 2. P. 101–106.
185. *Проскуряков В. А., Шмидт Л. И.* Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1977. 463 с.
186. *Simpton J. W.*//Bull. Environ. Contam. and Toxicol. 1975. V. 13. № 1. P. 37–39.
187. *Sharma S., Dave J.*//J. Inst. Eng. (India). Environ. Eng. Div. 1982. V. 62. № 3. P. 111–114.
188. *Беркман Б. Е.* Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов. М.: Наука, 1964. 344 с.
189. *Белостоцкий М. Д., Чистякова Е. А.*//Водоснаб. и санит. техника. 1978. № 11. С. 33–35.
190. *Marechal D., Cherfis G.*//Eau et ind. 1980. № 44. P. 43–47.
191. *Лурье Ю. Ю., Панова В. А., Краснова Б. П.*//Результаты исследования поведения ксантогенатов и дитиофосфатов в водоемах. М.: Ак. строит. и архитектур. СССР, 1960. 78 с.
192. *Бурсова С. Н.* Разработка методов очистки сточных вод производства фунгицида – поликарбамина: Автореф. дис.... канд. техн. наук. М. 1972. 22 с.
193. *Бурсова С. Н.*//Хим. средства защиты растений. М. 1975. Вып. 5. С. 28–30.
194. *Марченко В. М., Таран П. Н.*//Химия и техн. воды. 1981. Т. 3. № 4. С. 352–354.
195. *Шевченко М. А., Марченко П. В., Таран П. Н. и др.*//Химия и техн. воды. 1983. Т. 5. № 6. С. 538–540.
196. *Шевченко М. А., Марченко П. В., Кравец Е. В., Таран П. Н.*//Водоподгот. и очистка пром. стоков. 1975. Вып. 11. С. 29–33.
197. *Таран П. В., Кравец Е. В.*//Там же. С. 24–29.
198. *Шевченко М. А., Марченко П. В., Кравец Е. В., Таран П. В.*//Там же. С. 20–24.
199. *Бэрдарка Г., Няолово С.*//Гидротехн. и мелиор. 1984. Т. 28. № 7. С. 14–17.
200. *Шарифов Р. Р., Бондарева Н. И.*//Тр. ВНИИ ВОДГЕО. Бакин. филиал. 1976. Вып. 12. С. 23–27.
201. *Марченко В. М., Таран П. Н., Шевченко М. А.*//Химия и техн. воды. 1980. Т. 2. № 1. С. 25–27.
202. *Циприян В. И., Савина Р. В., Савицкая Е. И. и др.*//Гигиена и сан. 1974. № 9. С. 14–17.
203. *Бухгалтер Л. В., Иванов А. И., Худак В. И. и др.*//Тезисы VII Всесоюз. симп. по соврем. проблемам прогнозир., контр. качества воды водоемов и озонирования. Таллин 19–21 ноября 1985 г. Таллин. 1985. С. 70–72.
204. *Zeff J., Leitis E., Harris J.*//Proc. 38 th Ind. Wastes Conf. West Lafayette. Inf. 1984. P. 105–116.
205. *Елисеєва И. И., Зубкова Т. П., Старикова Т. М.*//Очистка сточных вод производства пестицидов. М., 1974. 5 с. Деп. в Отд. НИИТЭХИМ г. Черкассы. № 414/75.
206. *Томилов А. П., Осадченко И. М., Фукс Н. Ш.*//Хим. пром. 1972. № 4. С. 267–270.
207. *Осадченко И. М., Фукс Н. Ш., Томилов А. П., Бондаренко Е. Г.*//ЖОХ. 1969. Т. 39. С. 932.
208. *Parkash S.*//Carbon. 1974. V. 12. № 5. P. 483–491.
209. *Phytoma.* 1974. V. 26. № 258. P. 27–29.
210. *Bauer U., Pfleger R.*//CWF-Wasser, Abwasser. 1975. H. 12. S. 116.
211. *Dennis W., Kobylinski E.*//J. Environ. Sci. Health. 1983. V. 18. № 3. P. 317–331.

212. *Heroes D. W.*//Water Sci. and Technol. 1982. V. 14. № 9-11. P. 1527-1532.
213. *Марченко В. М., Таран П. Н.*//Химия и техн. воды. 1987. Т. 9. № 3. С. 250-252.
214. *Петряев Е. П., Власова В. И., Сосновская А. А., Цодова Н. А.*//Химия и техн. воды. 1984. Т. 6. № 6. С. 506-508.
215. *Власова В. Н., Сосновская А. А., Едимичева И. П., Макаревич Л. С.*//Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1985. Вып. 28 (3). С. 75-78.
216. *Бехер Р. М., Краюхина Н. Н., Мышкина Н. П.*//Очистка пром. сточных вод. М.: Госстройиздат, 1962. 448 с.
217. *Киевский М. И., Евстратов В. Н., Семенюк В. Д.*//Очистка сточных вод предприятий хлорн. пром. М.: Химия, 1978. 187 с.
218. *Когановский А. М., Левченко Т. М., Гора Л. Н. и др.*//Химия и техн. воды. 1981. Т. 3. № 3. С. 254-258.
219. *Lambden A.*//Ind. and Prob. Inst. Sewage Purific. 1959. № 2. P. 174-179.
220. *Кабакчиева Е.*//Эффектив. методы съоръж. пречистване бит. и пром. отпадъч. води. 3 Симп. Варна, 18-19 окт. 1982. София. Т. 1.
221. *Никонорова Г. К., Брусенцова С. А., Шубан В. Н. и др.*//Химия и техн. воды. 1987. Т. 9. № 1. С. 68-70.
222. *Царинова Т. В., Калинин Е. В., Кирица Е. Д., Кердиваренко М. А.*//Кишинев: Политехн. ин-т. 1982. 6 с. Деп. в Молд. НИИНТИ 22.10.82. № 238-Д82.
223. *Terce M., Calvert R.*//Chemosphere. 1978. V. 7. № 4. P. 365-370.
224. *Моложанова Е. Е., Пашелько-Любачева Г. М.*//Охрана водного бассейна от загрязнения удобрениями и пестицидами. Киев: УкрНИИНТИ, 1985. 40 с.
225. *Gilbert E.*//Water Sci. and Technol. 1982. V. 14. P. 65-74.
226. *Bender H.*//Umwelt. 1983. № 4. S. 301-302.
227. *Подлеснюк В. В., Левченко Т. М.*//Химия и техн. воды. 1986. Т. 8. № 6. С. 77-78.
228. *Эльберт А. А., Шлома Э. И., Боголюбова Д. Д.*//ЖПХ. 1984. Т. 12. № 10. С. 2225-2229.
229. *Sholz L., Altmann J.*//Schriftener. Ver Wasser. - Boden und Zuftung. 1971. Bd. 34. S. 137-142.
230. *Chem. Anlag. + Verfahren.* 1984. Bd. 17. № 7. S. 72.
231. *Mac Rae J.*//Water Res. 1985. V. 19. № 17. P. 825-830.
232. *Скрылев Л. Д., Невинский А. Г., Пурич А. Н.*//Изв. вузов. Хим. и хим. техн. 1982. Т. 25. № 1. С. 1391-1394.
233. *Sigert M.*//Wasserwirt.-Wassertechn. 1979. Bd. 29. № 11. S. 372-373.
234. *Winkler R., Beitz H.*//Tagungsber. Akad. Landwirtschaftswiss. DDR. 1981. № 187. S. 123-135.
235. *Jany H.*//Agrartechn. 1985. V. 35. № 5. P. 205-207.
236. *Winkler R., Schmidt H., Beitz H., Stampehl W.*//Nachricht enbl. Pflanzenschutz DDR. 1985. Bd. 39. № 10. S. 212-215.
237. *Lemme F., Beitz H., Winkler R., Schmidt H.*//Bodenhyg. und Aproduktntuz. Leipzig. 1979. S. 141-163.
238. *Schmidt H., Winkler R., Beitz H., Fiedler S.*//Nachrichtenbl. Pflanzenschutz DDR. 1983. V. 37. № 7. S. 136-141.
239. *Шевченко М. А., Марченко П. В., Таран П. Н. и др.*//Химия и техн. воды. 1984. Т. 6. № 4. С. 351-354.
240. *Демидов О. В., Ерзин А. И., Костина Л. М., Сидорова А. И.*//Тр. ВНИИ ВОДГЕО. Научн. исслед. в области механической и биологической очистки промышленных сточных вод. М., 1979. С. 172-175.
241. *Гречко А. В., Марченко П. В.*//Химия и техн. воды. 1981. Т. 3. № 3. С. 263-265.
242. *Гречко А. В., Марченко П. В., Шевченко М. А.*//Там же. 1982. Т. 4. № 1. С. 56-58.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Глава 1. ПЕСТИЦИДЫ И ИХ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВОДЫ	6
1.1. Пути попадания пестицидов в воду	6
1.2. Стабильность пестицидов в воде и их влияние на ее качество	10
Глава 2. ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	15
2.1. Гидролиз эфиров фосфорных кислот	15
2.2. Деструктивное окисление фосфорорганических пестицидов	23
2.3. Адсорбционная очистка воды от фосфорорганических пестицидов	34
Глава 3. ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБАМИНОВЫХ КИСЛОТ	36
3.1. Гидролиз пестицидов — производных карбаминных кислот	37
3.2. Деструктивное окисление пестицидов — производных карбаминных кислот	42
Глава 4. НИТРОПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛА	54
4.1. Гидролиз сложных эфиров динитрофенола	55
4.2. Деструктивное окисление пестицидов — производных нитрофенола	56
4.3. Адсорбция нитрофенолов	68
Глава 5. МОЧЕВИНА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ	70
5.1. Гидролиз мочевины и ее производных	74
5.2. Деструктивное окисление пестицидов — производных ариалкилмочевин	77
Глава 6. ХЛОРООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	87
6.1. Общая характеристика хлорорганических соединений	87
6.2. Окисление хлорорганических соединений	92
6.3. Адсорбция хлорорганических пестицидов	94
Глава 7. АРИЛОКСИАЛКИЛКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ	98
7.1. Краткая характеристика пестицидов — производных арилоксиалкилкарбоновых кислот	98
7.2. Окисление и адсорбция арилоксиалкилкарбоновых кислот и их эфиров	103
Глава 8. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	109
8.1. Производные пиридина	109
8.2. симм-Триазины	113
Глава 9. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ПЕСТИЦИДОВ В ВОДЕ	122
9.1. Обезвреживание пестицидов при очистке природной воды	122
9.2. Обезвреживание сточных вод производства пестицидов	132
9.3. Очистка сточных вод баз хранения пестицидов и тепличных хозяйств	156
Библиографический список	176

ОЧИСТКА ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПЕСТИЦИДОВ

При оценке надежности очистки природных и сточных вод от пестицидов деструктивными методами совершенно недостаточно располагать данными только о снижении количества исходного препарата. Крайне важно иметь сведения о превращениях пестицидов в процессе очистки, о границах применимости различных окислителей и токсикологической оценке промежуточных и конечных продуктов реакции.

В книге обобщены результаты исследований и систематизированы имеющиеся данные о процессах окисления, сорбции, гидролиза наиболее распространенных классов пестицидов — фосфорорганических соединений, производных карбаминных кислот, арилалкилмочевины и нитрофенола, арилоксилканкарбоновых кислот и их производных, хлорорганических соединений и др.