УДК 53.043, 53.044

МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАДИАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ ПЕСТИЦИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ В ЦЕЛЯХ УТИЛИЗАЦИИ ИХ ОТХОДОВ

[1]Полякова Л.П., [1]Мельникова Т.В., [2]Козьмин Г.В., [3]Лукьянова Н.Н., [1]Глушков Ю.М.

[1]НИЯУ МИФИ, Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, e-mail: polyakova_50@mail.ru, tritel2010@gmail.com;
[2]Всероссийский Научно-Исследовательский Институт Сельскохозяйственной Радиологии и Агроэкологии (ВНИИ СХРАЭ), e-mail: kozmin@obninsk.ru;
[3]Научно-производственное объединение «Тайфун», e-mail: lnn@rpatyphoon.ru

Исследовались условия применения радиационного фактора для разложения действующего вещества (α- и γ-изомеров гексахлорциклогексана (ГХЦГ)) препарата «Гексахлоран дуст», подлежащего утилизации как отходы. Изучена степень разложения ГХЦГ при воздействии ионизирующего излучения на образцы препарата, различающиеся фазовым состоянием и составом. Результаты показывают, что изомеры ГХЦГ являются радиационно-устойчивыми компонентами облучаемой гетерогенной системы, находящейся в твердофазном состоянии. В водной суспензии препарата пестициды подвергаются радиохимической деструкции, эффективность которой возрастает с увеличением дозы гамма-излучения и pH среды.

Ключевые слова: отходы пестицидного препарата, хлорорганические углеводороды, радиационный фактор, устойчивость, радиохимическая деструкция, фазовое состояние, доза гамма-излучения, щелочная среда

METHODOLOGICAL ASPECTS OF RADIATION TREATMENT OF PESTICIDE PREPARATIONS IN ORDER UTILIZATION OF THEIR WASTE

[1]Polyakova L.P., [1]Melnikova T.V., [2]Koz`min G.V., [3]Lukyanova N.N., [1]Glushkov Y.M.

[1]National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, e-mail: polyakova_50@mail.ru, tritel2010@gmail.com;
[2]Russian Institute of Agricultural Radiology and AgroEcology, e-mail: kozmin@obninsk.ru;
[3]Research and Production Association «Typhoon», e-mail: lnn@rpatyphoon.ru

Investigated the conditions for the application of the radiation factor for the degradation of the active ingredient (alfa- and gamma-isomers of hexachlorocyclohexane (HCH)) in the waste composition pesticide preparation «Hexachlorane dust». Studied the degree of degradation of HCH under irradiation on the sample preparation, different phase state and composition. The results show that the isomers of HCH are radiation-stable components of the irradiated heterogeneous system in a solid-state. In an aqueous suspension of the preperation exposed to pesticides radiochemical degradation, the effectiveness of which increases with increasing irradiation dose and pH.

Keywords: waste of pesticide preparation, organochlorined hydrocarbons, radiation factor, stability, radiochemical destruction, phase state, dose of gamma radiation, alkaline conditions

Актуальность проведенных исследований обусловлена наличием проблемы стойких органических загрязнителей (СОЗ), обозначенной в Стокгольмской конвенции [1]. Обязательной частью Российского национального плана в соответствии с Федеральным законом «О ратификации Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях» №164-ФЗ от 2011 года является разработка эффективных и экологически безопасных технологий уничтожения СОЗ, в том числе хлорорганических пестицидов (ХОП).

В работе [2] нами был представлен материал, свидетельствующий о возможности применения радиационного фактора для разрушения действующего вещества устаревшего, запрещенного к применению на территории России и подлежащего утилизации как отходы промышленного препарата «Гексахлоран дуст».

В результате проведенной работы была определена степень радиационного разложения α- и γ-изомеров ГХЦГ в составе препарата, переведенного в форму водной суспензии. Было высказано предположение, что наполнитель в препарате может снижать развитие радиационно-химических превращений ХОП по сравнению с аналогичными процессами, протекающими в модельных растворах обособленных пестицидов [3-4]. Специфика деструктивного воздействия радиационного фактора в условиях фазовой и компонентной разнородности облучаемых объектов показана в работе [5] на примере органических и водно-органических систем.

Для решения ряда методических вопросов радиационного воздействия на ХОП, как компонентов гетерогенной твердофазной системы, нами были продолжены исследования отходов пестицидов, предназначенных для утилизации.

Целью данной работы являлось исследование радиационной деструкции действующего вещества (α- и γ-изомеров ГХЦГ) препарата «Гексахлоран дуст», в ус-

ловиях увеличения дозы гамма-излучения (D), а также варьирования состава дисперсионной среды объекта облучения.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали образцы сухого порошка пестицидного препарата (далее дуст), а также приготовленные из них смеси, представляющие собой дисперсные системы, в которых дисперсной фазой служил сам препарат, а в качестве дисперсионной среды: песок (до 70 % SiO_2), вода дистиллированная, смесь песка и дистиллированной воды. В отдельных образцах водная среда подщелачивалась добавлением буферного раствора.

Для исследования подготавливали в определенном весовом соотношении следующие образцы:

– сухую смесь (дуст: песок = 1,00:1,00, песок был очищен концентрированной серной кислотой с последующей нейтрализацией раствором соды, промыт дистиллированной водой до нейтральной реакции, обработан гексаном и высушен);

– обводненную смесь (дуст:песок:вода = 1,00:0, 25:1,00);

– суспензию (дуст:вода = 1,00:10,00).

Пробы до облучения выдерживали в темноте в течение нескольких дней. Облучение образцов осуществляли на γ-установке «Исследователь» (^{60}Co). Для этого по 1 г порошка дуста помещали в отдельные закрытые пробирки (с четырехкратной повторностью), которые вместе с содержимым подвергали воздействию гамма-излучением в дозе 109 кГр с мощностью дозы 0,32 Гр/с. Аналогично облучали сухую и обводненную смеси, а также суспензию в дозе 10 и 44 кГр при значении мощности дозы 0,46 Гр/с. Дозиметрию выполняли ферро-сульфатным методом с помощью Фрике-дозиметра. В каждом случае дозиметрию проводили до и после облучения проб в течение времени, необходимого для получения указанных выше доз. Поглощенную дозу в растворе сульфата определяли с использованием известной зависимости поглощенной дозы гамма-излучения от концентрации ионов железа Fe^{3+}.Погрешность этого метода дозиметрии не превышала 10 %. Эффективность радиохимической деструкции ХОП оценивали по величине степени разложения вещества (Р).

Извлечение хлорорганических соединений из исследуемых образцов и расчет их степени разложения под действием γ-излучения осуществляли по методике, указанной в работе [3]. В качестве экстрагента для сухих образцов использовали гексан, а для образцов, содержащих воду, – гексан-ацетоновый раствор. Состав экстракта из образцов до и после их облучения определяли методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии .

Количественный состав образцов определялся на газовом хроматографе Кристалл-5000 (детектор электронного захвата, капиллярная колонка, (длина 30 м, фаза ZB-5). Хромато-масс-спектрометрический анализ проводился на ГХ-МС: хроматограф Agilent 6890N, масс-детектор Agilent 5975C с ионизацией электронным ударом и капиллярной колонкой (длина 30 м, фаза HP-5 MS).

Результаты химического анализа подвергались статистической обработке [6]. Погрешность определения концентраций пестицидов в образцах составляла 10–15 % от измеряемой величины.

Результаты исследования и их обсуждение

Ранее нами было установлено, что исходный состав действующего вещества дуста при воздействии на него гамма-излучения в дозе 10 и 44 кГр с мощностью дозы 0,51 Гр/с практически не изменяется [2]. Мы повторили эксперимент на новом образце дуста, увеличив почти в два с половиной раза дозу гамма-воздействия.

На рис. 1 для сравнения приведены полученные хроматограммы исходного (а) и облученного (б) образцов.

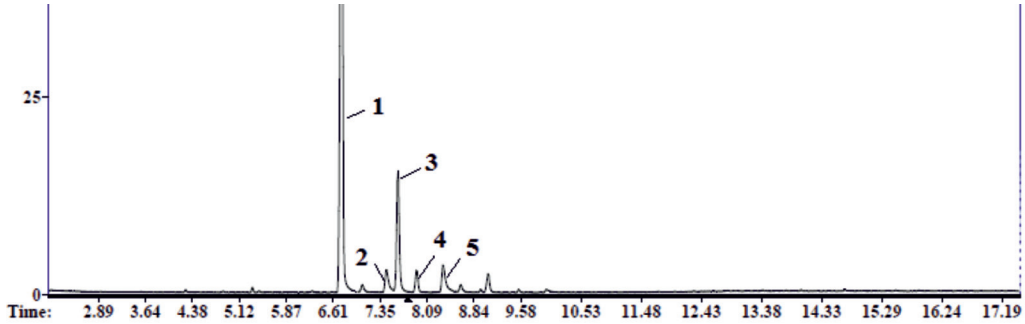
Идентичность хроматограмм, а также результаты проведенного теста на достоверность различия значений концентраций пестицидов исходных и, определенных в образцах после их облучения (табл. 1), свидетельствуют о радиационной устойчивости ХОП.

Наличие в составе исходного и облученного образцов дуста одних и тех же компонентов было подтверждено результатами хромато-масс-спектрометрического анализа. По масс- спектрам в обоих образцах были обнаружены указанные в табл. 1 вещества и еще несколько пока не установленных углеводородов, содержащихся в следовых количествах и свидетельствующих о возможной трансформации отходов препарата при его хранении в ненадлежащих условиях.

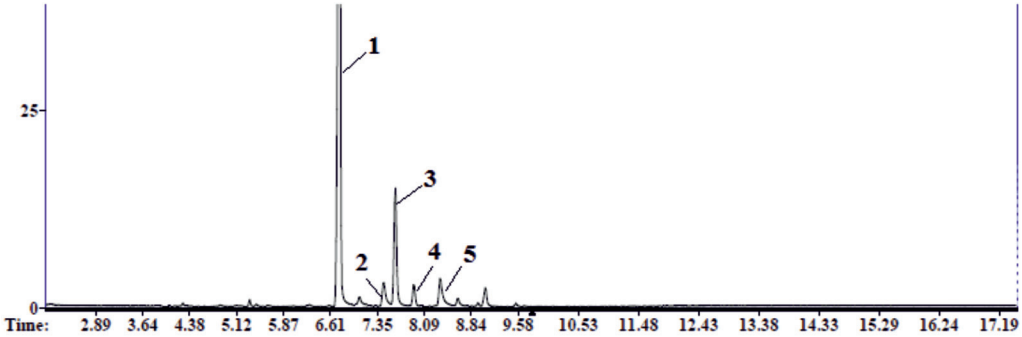
Таблица 1

Концентрации веществ (С, %) в образце дуста до и после облучения в дозе 109 кГр с мощностью дозы 0,32 Гр/с

Пестицид	С, %	
	до	после
α-ГХЦГ	1,63	1.47
β-ГХЦГ	0,47	0,44
γ-ГХЦГ	0,12	0,11
Σ ГХЦГ	2,22	2,02
ГХБ	0,024	0,029



а)



б)

Хроматограммы дуста до и после облучения в дозе 109 кГр с мощностью дозы 0,32 Гр/с, где 1 – α-ГХЦГ; 2 – β-ГХЦГ; 3 – γ-ГХЦГ; 4 – 1,1,2,3,4,5,6 – гептахлорциклогексан; 5 – δ-ГХЦГ

Таким образом, на основании данных, представленных в работе [2] и табл. 1, можно заключить, что под влиянием гамма-излучения в интервале доз от 10 до 109 кГр, действующее вещество пестицидного препарата заметно не разрушается. Результаты проведенной работы свидетельствовали о том, что в поиске способов интенсификации радиационной деструкции ХОП следовало исключить дальнейшее наращивание дозы облучения дуста, в связи с нерациональностью использования высоких уровней данного энергетического фактора.

Следующим этапом исследования был поиск условий, при которых увеличивается эффективность использования энергии радиации для разрушения ХОП в дусте. Для этого в дуст добавлялись компоненты, которые, предположительно, могли активизировать процесс. В качестве таких компонентов при изготовлении смесей использовались песок и вода.

Как показано в работе [7], SiO_2 может катализировать в определенных условиях разложения ХОП, по всей вероятности за счет энергии адсорбционных процессов на его поверхности. Вместе с тем добавлением песка в исходный препарат создавалась смесь, в которой снижалось содержание его действующего вещества. Предположительно это должно было продуктивно повлиять на радиационную деструкцию ХОП, если дополнительно учесть выводы [8] о зависимости степени радиационного разложения пестицида от его исходной концентрации в растворах. Кроме того, экономически выгодно непосредственное воздействие радиационного фактора на порошкообразный препарат без применения дополнительных технологических приемов, таких как введение растворителя, специальных химических реактивов, использование температурного фактора и др.

Сравнительные исследования образцов дуста и его смесей, облученных в одной и той же дозе 10 кГр с одним и тем же значением мощности дозы 0,46 Гр/с осуществляли только по двум компонентам экстракта – α-ГХЦГ и γ-ГХЦГ. Определение ХОП проводили с применением газового хроматографа «Модель 3700» (насадочная колонка – l = 2 м; фаза – ХЕ-60, детектор электронного захвата – ^{63}Ni; газ-носитель – азот; режим изотермический; объем вводимой пробы – 4 мкл). Результаты проведенной работы представлены в табл. 2.

Таблица 2

Концентрации веществ (С, %) в образцах дуста и его смесях до и после облучения в дозе 10 кГр с мощностью дозы 0,46 Гр/с. и степень их разложения (Р, %) после облучения.

Состав экстракта	С, %					Р, %	
	Исходный образец	Дуст	Сухая смесь	Обводненная смесь	Суспензия		
	До	После				в образце 4	в образце 5
в образце	1	2	3	4	5		
α-ГХЦГ	4,6	4,5	4,4	3,5	3,6	23,9	22,5
γ-ГХЦГ	0,7	0,8	0,8	0,5	0,4	28,6	37,6

Из сопоставления полученных результатов следует, что указанные выше практические преимущества облучения сухой смеси препарата с песком (также как и самого дуста), по-видимому, не могут быть реализованы. Данные, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о неэффективности этого процесса, так как содержание α-ГХЦГ и γ-ГХЦГ в образце 3 до и после гамма-воздействия достоверно не различаются.

Введение в смесь дуста с кремнеземом воды (как наиболее дешевого растворителя) было вызвано необходимостью стимулирования деструктивного эффекта в облучаемой дисперсной системе за счет процесса радиолиза. Как следует из механизма радиолиза водных растворов ХОП, их превращения определяются в основном реакциями электронов и ионов, а также атомов и радикалов, образованных при первичном радиолитическом разложении молекул воды, а также реакциями последних с растворенным кислородом. Далее в радиохимический процесс вовлекаются молекулы ХОП, перешедшие в раствор, или сорбированные на поверхности воды [9–10].

Исследования показали, что в присутствии воды (облученный образец 4) пестициды разлагались под действием радиационного фактора, но этот результат мало отличался от данных по облучению контрольного образца (обводненная смесь того же состава без песка). Из чего следовало, что присутствие кремнезема определялось функцией обычного инертного наполнителя, а процесс деструкции ХОП стимулировался продуктами радиолиза воды.

Возможность повышения продуктивности радиохимического процесса обводненной смеси мы исследовали, изменяя количества вводимой в препарат воды. В суспензии препарата ее содержание по сравнению со смесью было увеличено в 10 раз. Вода активизирует процесс деструкции ХОП, как за счет радиолитических процессов, так и за счет количественного возрастания пестицидов в растворимой форме. Как видно из табл. 2 были получены результаты, различные для двух изомеров ГХЦГ.

По-видимому, в рассматриваемых гетерогенных системах основные радиохимические превращения происходят с пестицидами не в растворенном виде, так как растворимость ХОП в полярных средах очень мала. Например, по разным источникам в воде при 25°С растворяется 2,0 мг/л α-ГХЦГ и 7,3–10,0 мг/л γ-ГХЦГ [11]. Это означает, что в водную часть суспензии из препарата переходит максимально 1,43 % γ-ГХЦГ и лишь 0,04 % α-ГХЦГ. Однако можно предположить, что в процессе облучения равновесие осадок↔ раствор сдвигается вправо за счет разложения первичных молекул растворенных пестицидов. В этом случае становится понятным, почему энергетически менее стабильный, и более растворимый γ-ГХЦГ разрушался при облучении водной суспензии значительно интенсивнее, чем α-ГХЦГ(из сопоставления значений Р в образце 5). Возможно также, что часть молекул γ-ГХЦГ в растворе трансформировалась в стереоизомер α-ГХЦГ(обсуждения по этому вопросу приводятся ниже). В результате значения Р для α-ГХЦГ в суспензии практически не изменились по сравнению с обводненной смесью.

Радиационное превращение молекул ГХЦГ, в основном, протекает по механизмам дехлорирования, дегидрохлорирования и стереоизомеризации [3, 5, 10]. Образовавшийся при этом хлористый водород, растворяясь в водной части суспензии, вызывает ее подкисление. В облученных нами образцах суспензии наблюдалось изменение значения pH от исходной величины 8,69 до 7,67 (D = 10 кГр) и 6,74 (D = 44 кГр).

Ранее, основываясь на данных, представленных в работе [12], мы подщелачиванием среды попытались добиться усиления деструктивного эффекта за счет гидролиза молекул α-ГХЦГ и γ-ГХЦГ. Исследования показали, что с изменением pH среды в водной суспензии дуста от исходного 8,69 до 9,37, суммарная степень разложения пестицидов

увеличивалась на 0,4% (D = 10 кГр) – 4,4% (D = 44 кГр), достигая максимальных значений соответственно 24,8% и 31,2%.

Для оценки значимости влияния pH на степень разложения хлорорганических веществ нами исследовались суспензии дуста с буферным раствором pH14, исключающим изменение щелочности среды при облучении. Результаты этой работы представлены в табл. 3.

Сравнение данных по облучению образцов со значениями pH 8,69 [2] и pH 14,00 (табл. 3) свидетельствует об увеличении суммарной степени разложения пестицидов уже на 7,5% (D = 10 кГр) – 11,2% (D = 44 кГр). При этом суммарное значение P достигает соответственно 31,9% и 39,5%. Таким образом, подщелачивание среды в суспензии способствует радиационной деструкции пестицидов.

Однако, как видно из табл. 3 увеличение дозы облучения образцов в одинаковой сильно щелочной среде не приводит к высоким показателям P для α-ГХЦГ и γ-ГХЦГ. Из приведенных данных также следует, что одновременное увеличение дозы гамма-воздействия и pH среды по разному отражается на радиационной устойчивости не только основных компонентов действующего вещества препарата.

Таблица 3

Концентрации веществ (C, %) в образцах суспензии дуста с pH14 до и после их облучения в дозе 10 кГр и 44 кГр с мощностью дозы 0,46 Гр/с и степень их разложения (P, %) после облучения

Состав экстракта	C, %			P, %	
	До	После		10 кГр	44 кГр
		10 кГр	44 кГр		
α-ГХЦГ	4,04	2,64	2,61	34,7	35,4
ГХБ	0,24	0,03	0,04	87,5	84,2
β-ГХЦГ	0,48	0,56	0,23	-16,7	52,1
γ-ГХЦГ	0,78	0,57	0,43	26,9	44,9
δ-ГХЦГ	0,08	0,03	0,09	67,5	-12,5
Σ ХОП в пересчете на γ-ГХЦГ	5,62	3,83	3,40	31,9	39,5

В табл. 3 приведен состав ХОП, содержащихся в экстракте из суспензии. Он представлен 4 изомерами ГХЦГ и ГХБ (гексахлорбензол). Изомеры β-ГХЦГ и δ-ГХЦГ и ГХБ – это продукты возможного загрязнения исходного препарата или продукты превращения его действующего вещества, в процессе длительного хранения этого препарата в условиях, не соответствующих нормативным требованиям. По уровню токсичности они уступают основным компонентам: α-ГХЦГ и γ-ГХЦГ.

Из результатов анализа видно, что в той или иной степени радиационному разрушению подвергаются все идентифицированные хлорорганические углеводороды. Однако, процесс деструкции носит сложный характер. Некоторые показатели (повышенные значения C «После») могут свидетельствовать о взаимных превращениях одних стереоизомеров в другие при воздействии на них гамма-излучения. Возможность такой трансформации молекул ХОП подтверждается обзором литературного материала, а также результатами проведенных нами исследований, представленных в работе [3]. Тем не менее, данное утверждение для исследуемых объектов потребует дополнительной проверки. Если взаимопревращения ХОП будут доказаны, то в оценке уровня радиохимической деструкции действующего вещества препарата показательными окажутся только суммарные значения степени разложения хлорорганических углеводородов.

Из значений P, приведенных в табл. 3, следует, что в описанных условиях активнее всех разрушается ГХБ (более 80%). Эти условия могут быть применены в дальнейшем для исследования образцов пестицидов, где основным действующим веществом является указанный хлорсодержащий углеводород.

Результаты выполненной работы показали, что варьированием объема дисперсионной среды, подщелачиванием ее до pH14 и повышением дозы гамма- воздействия до 44 кГр достигается почти 40% разложение ХОП (суммарная степень разложения в пересчете на γ- ГХЦГ). Невысокую эффективность процесса можно объяснить тем фактом, что активных частиц радиолиза воды прогрессивно не хватало для разрушения всех молекул ХОП, сорбированных на поверхности наполнителя. Образец водной суспензии представлял собой нестойкую дисперсную систему, подвергавшуюся в процессе облучения фазовому разделе-

нию. Можно предположить, что в результате медленной диффузии продуктов радиолиза воды к поверхности осадка процесс их рекомбинации преобладал над цепной реакцией. В результате, воздействие на молекулы ХОП, в основном, оказывали активные частицы, образующиеся вблизи поверхности осадка и в его обводненной массе. Наверное, поэтому для менее растворимого α-ГХЦГ были получены сопоставимые значения Р для образцов 4 и 5, приведенные в табл. 2. Из вышеизложенного следует, что перемешивание водной суспензии препарата при воздействии ионизирующего излучения, должно способствовать радиохимическим реакциям пестицидов.

По итогом выполненной работы можно сделать следующее заключение: полученные результаты облучения пестицидного препарата «Гексахлоран дуст» на данном этапе исследований являются промежуточными. Однако, они позволяют выделить в методическом сопровождении изучаемого процесса следующие основные моменты:

– наличие зависимости степени разложения изомеров ГХЦГ от фазового состояния и состава дисперсной системы, в которой, препарат подвергался радиационной обработке,

– учет радиохимической устойчивости ХОП в составе твердой фазы пестицидного препарата при гамма-воздействии.

– положительную роль водно-щелочной среды в стимулировании радиохимической деструкции ХОП.

– необходимость поддерживания дисперсионной стойкости гетерогенной системы в процессе облучения.

Учитывая экологические требования к технологическим аспектам утилизации ХОП, мы ставим целью выбор таких условий применения радиационного фактора, которые максимально упрощают состав среды облучения. Для достижения этой цели в дальнейшем предполагается исследовать гамма-воздействие на суспензию пестицидного препарата, повышая дозу излучения и изменяя величину мощности дозы.

Для понимания механизма радиационно-химических превращений веществ в многокомпонентной системе, какой является суспензия препарата, по-видимому, необходимы комплексные исследования. В частности потребует решения вопрос эффективности взаимодействия активных частиц радиолиза воды не только с молекулами ХОП, но и с неорганической составляющей как водной среды так и наполнителя, включающего природный тальк и магнезит.

Список литературы

1. Стокгольмская конвеция о стойких органических загрязнителях. Стокгольм, 2001. URL: http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf.

2. Мельникова Т.В., Полякова Л.П., Козьмин Г.В. Изучение устойчивости хлорорганических соединений в составе пестицидного препарата под воздействием гамма-излучения // Ядерная физика и инжиниринг. – 2011. – Т. 2, № 4. – С. 370–374.

3. Мельникова Т.В., Полякова Л.П., Козьмин Г.В. Исследование стабильности модельных растворов хлорорганических пестицидов под влиянием гамма-излучения // Радиационная биология и Радиоэкология. – 2001. – Т. 41(6). – С. 683–687.

4. Mohamed K.A., Basfar A.A., Al-Kahtani H.A. Radiolytic degradation of malathion and lindane in aqueous solutions // Radiation Physics and Chemistry. – 2009. – V. 78(11). P. 994 H.A. 1000.

5. Пономарев А.В. Радиолитические превращения в многокомпонентных органических и водно-органических системах: диссертация докт.хим.наук. – М. 2004. – 373 с.

6. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1994 – 267 с.

7. Parlar H., Kotzas D. Degradation in the Liquid and Adsorbed Phase / Sheehan P., Korte F., Klein W. In Appraisal of Tests to Predict the Environmental Behaviour of Chemicals // SCOPE 25. John Wiley and Sons. NY. – 1985. H.A. P. 81–105.

8. Мельникова Т.В. Радиационно-химические превращения микропримесей хлорорганических пестицидов в растворах и пищевых продуктах: диссертация канд.хим.наук. – М. 2005. – 177 с.

9. Пикаев. А.К. Вклад радиационной технологии в охрану окружающей среды //Химия высоких энергий. – 2002. – Т. 36, № 3. – С. 163–175.

10. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы. – М.: Наука, 1985. – 375 с.

11. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М.: Химия, 1987. – 712 с.

12. USEPA, 2006. Assessment of Lindane and Other Hexachlorocyclohexane Isomers. U.S. Environmental Protection Agency. URL:http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/2006/February/Day-08/p1103.htm.