

1,31 раз, а на території Полісся — за  $^{137}\text{Cs}$  у 9,9 раз ДР — 2006.

Вміст радіонуклідів у восковій сировині також змінювався залежно від рівня забруднення ґрунту цими речовинами. Підвищення вмісту у ґрунті  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  відповідно у 8,4 і 8,6 раз збільшує їх кількість у стільниках у 102 і 216,5 раз. Аналогічна картина спостерігалась за Pb і Cd. Підвищення цих речовин у ґрунті відповідно на 72,1 і 133,3% призводить до збільшення його у восковій сировині відповідно на 72,1 і 14,2%. У воску концентрація  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , Pb і Cd на досліджуваних територіях не перевищувала допустимих рівнів. Водночас слід зазначити, що як у воску, так і у восковій сировині, спостерігається більший вміст Pb порівняно з Cd.

### ВИСНОВКИ

У меді, одержаному на території північного Полісся України, що постраждала від

аварії на ЧАЕС, кількість  $^{137}\text{Cs}$  перевищує на 34% ДР — 2006, вміст  $^{90}\text{Sr}$  відповідає допустимим рівням.

За накопиченням  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  мед, вироблений на території північного Полісся, перевищує відповідно у 229 і 12,9 раз, а на території східного Степу за вмістом Pb і Cd — в 2,1 та 1 раз, одержаний на території центрального Лісостепу.

У восковій сировині, одержаній на території північного Полісся, в якій вирощено до 15 генерацій бджіл, кількість  $^{137}\text{Cs}$  у 9,9 раз більше, а  $^{90}\text{Sr}$  на 13,4% менше допустимих рівнів (ДР — 2006). Тоді як на території східного Степу у цій продукції вміст Pb і Cd відповідно у 1,36 і 1,61 раз перевищує допустимі рівні.

Вміст  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , Pb та Cd у воску, виробленому з воскової сировини на досліджуваних територіях відповідає допустимим рівням.

УДК 504.062+614.3:620.194+620.197

## АГРОЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ЗАХИСТУ ДОВКІЛЛЯ ТЕХНОЛОГІЧНИМИ МЕТОДАМИ

В.Г. Старчак, І.Д. Пушкарьова, Г.М. Мачульський

*Чернігівський державний педагогічний університет імені Т.Г. Шевченка*

*Розглянуто проблему захисту довкілля вдосконаленням технологічних (врямих та невямих) методів з утилізацією некондиційних пестицидів для протикорозійних матеріалів. Показано, що некондиційні пестициди на основі N-ГТЦ (гетероциклів) здатні до поверхневого синергічного металохелатування в складі захисних композицій на промислових відходах. У результаті комплексно вирішуються актуальні завдання охорони довкілля (ґрунту, повітря, водойм) від забруднення пестицидами.*

Одна з найважливіших агроекологічних проблем сьогодення — забруднення довкілля пестицидами, внаслідок цього відбувається деградація ґрунтового покриву, порушуються екологічні і продуктивні функції ґрунтів, знижується продуктив-

ність та погіршується якість рослинної і тваринної продукції. Особливу небезпеку становлять заборонені до використання, а також непридатні (НП) за строком вживання пестициди. Адже зменшення вмісту діючої речовини (ДР) при зберіганні випереджає зниження біологічної активності: токсичність залишається високою, а діюча

© В.Г. Старчак, І.Д. Пушкарьова, Г.М. Мачульський, 2009

речовина зменшується на 15–20 мас.%. При зниженні вмісту ДР на 35 мас.%, НП вибраковують і “списують” без визначення інших показників. Це призводить до накопичення НП на складах, у сховищах (в Україні їх понад 4000 різного підпорядкування). Зокрема, на складах Чернігівської області накопичено 803 т непридатних до використання пестицидів (у т.ч. 57,5 т — заборононі, 160,9 — НП, та більшість — невідомі суміші, що зберігаються у 275 складських приміщеннях, багато з яких не відповідають нормам складського господарства) [1, 2, 4]. Тому набуває важливого значення розв’язання нагальної екологічної проблеми утилізації та знешкодження НП [1–3].

Моніторинг земельних ресурсів Чернігівського Полісся свідчить про доволі помітну забрудненість їх важкими металами внаслідок корозії підземних споруд та трубопроводів [6]. Надлишок їх у ґрунті призводить до подальшого накопичення важких металів у трофічних ланцюгах. Зростаюче забруднення довкілля руйнує природні комплекси, включається до трофічних ланцюгів, беручи участь у кругообігу речовин в екологічних системах та справляючи шкідливий вплив на тваринний та рослинний світ. Живі організми прискорюють розповсюдження токсичного забруднення, збільшують площі зараження. Акумуляція або біонакопичення важких металів у живих організмах зростає на кожному наступному трофічному рівні: фітопланктон → зоопланктон → продуценти → рослиноїдні → м’ясоїдні первинні → м’ясоїдні вторинні.

Антропогенно-техногенне інгредієнтне забруднення містить катіони-активатори корозії  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  та ін., що прискорюють як загальну корозію, так і корозійно-механічні руйнування.

Отже мета дослідження — розроблення синергічних металохелатуючих композицій для захисних лакофарбових покриттів (ЛФП) на вторинній сировині з використанням НП, для техногенно-екологічної безпеки підземних споруд, трубопроводного транспорту, запобігання техногенним

аваріям та забрудненню ґрунту важкими металами від продуктів корозії.

#### МЕТОДИЧНІ АСПЕКТИ

У роботі використано теоретичні та експериментальні методи дослідження екологічної небезпеки відходів у складі захисних композицій для підвищення техногенної безпеки експлуатації металоконструкцій в агресивних середовищах ЕНВ, із залученням стандартних методик фізичних, хімічних, фізико-хімічних і фізико-механічних випробувань (ГЧ-, ПМР-, Оже- і X-спектроскопія, гравіо-люометрія, електрохімічні та адсорбційні виміри, випробування на гідрогенну деградацію, розтріскування, малоциклового втому як основний критерій експлуатаційної роботоспроможності металоконструкцій).

До складу захисних композицій на вторинній сировині для інгібіторів (Ін) та інгібованих захисних покриттів (ІЗП) — модифікованих лакофарбових покриттів (МЛФП) на основі епоксидних смол (ЕД20, Е40) входили відходи хімічних виробництв ЧВО “Хімволокно” — К, Гродненського ХП “Азот” — МП, Запорізького КХЗ — КВС (табл. 1). Та синергісти — сим-і асим-триазини (НП) -прометрин (Pr), симазин (С), зенкор (Z) та похідні 1,2-бензімідазолу (1,2-ВІ) як активні потенціальні хелатоутворювачі.

Перспективність вибору відходу К зумовлена наявністю в ньому  $\epsilon$ -капролактаму ( $\epsilon$ -К), його олігомерів, з амідними групами, відходу МП — наявністю реакційно здатних ненасичених олігомерів циклогексанону (ОГЦ) з 4  $\pi$ -зв’язками (табл. 1). До складу КВС входять ГТЦ з активними протикорозійними угрупованнями. КВС перспективний як модифікатор у складі ЛФП на епоксидних олігомерах.

Синергічні добавки (СД) підвищують фізико-механічні, технологічні та захисні властивості ІЗП, синергічних інгібуючих композицій в результаті наявності кількох реакційних центрів — ендоатомів азоту ГТЦ, екзоатомів N, S, O, Ph — ядра, триазинового (Tz) та імідазольного (Im) кілець, здатних реагувати з окси- та епоксигрупами епоксидних олігомерів (ЕО), а також з поверхневи-

Таблиця 1

Характеристика відходів виробництва  
Відхід К (600 т/рік), ТУ 46-00204048.156-2001

ε-Капролактам	Олігомери		
	усього	нерозчинна фракція	розчинна фракція
25-50	36-59,6	24-40	12-19,6

  

Усереднений склад відходу К							
ε-Капролактам	Олігомери, %		неорганічні сполуки	лужні продукти	рН	W, %	ρ, кг/м <sup>3</sup>
	нерозчинні	розчинні					
35	33,8	16,9	16,9	2,4	9,0	10,7	1062,0

  

Відхід МП (2000 т/рік)					
Олігомери циклогексанона	Дицикло-гександіанон	Циклогексанол	Циклогексанон	Фенол	Легколеткі
61-66	12-24	3-10	1-3	1-2	решта

  

Відхід КВС, ТУ 14-6-144-87 (2000 т/рік)						
Нафталін	Сірка	Речовини, нерозчинні		Вода	Зольність	ρ, кг/м <sup>3</sup>
		у толуолі	у хіноліні			
8,0	0,15	7,5	3,0	4,0	0,15	1200

ми атомами металу з утворенням поверхневих металохелатних комплексів [5].

Дослідження проводили в різних середовищах (травильні розчини HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), HГК (NACE) та ін. на сталі 20 і 17 Г1С (табл. 2).

**РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ  
ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ**

Комплексним системним кореляційним аналізом "Хімічна будова, електронна структура активних діючих складників, їх термодинамічні характеристики — захисні властивості МЛФП" встановлено оптимальні синергічні металохелатуючі композиції (СМХК), що забезпечують максимальний захист металоконструкцій від дії агресивних середовищ.

Одержані експериментальні дані (табл. 3) свідчать про перспективність утилізації НП для одержання і вдосконалення протико-

розійних засобів на вторинній сировині: МФЛП з НП знижують малоциклово втому сталі 20 (основну причину техногенних аварій) у 8,3-19,7 раза, розтріскування сталі 17 Г1С в 3,6-4,3 раза. Це зумовлено полідентатністю триазинів як лігандів, які сприяють утворенню металохелатних комплексів з високими константами стійкості (K<sub>st</sub>), що досягають 10<sup>8</sup>-10<sup>20</sup>. Ці значення K<sub>st</sub> перевищують константи стійкості бідентатних лігандів (N-вмісні) на 7-10 десятичових порядків. Утворенню металохелатів з π-зв'язками сприяють 4 подвійні зв'язки в олігомерах МП (табл. 1), амідні зв'язки ε-К та його олігомерів, поряд з власними реакційними центрами (РЦ) молекул НП у Рг — 5 ендатоми та 2 екзоатоми N, атом S — C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>S, у С (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>5</sub>Cl) — 5 атомів N, у Z — C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>OS, крім 3 ендатоми N, одного екзоатому N і S, є ще один активний РЦ —

Таблиця 2

## Хімічний склад сталі, % мас.

Марка сталі	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	P	S	H <sub>2</sub> (×10 <sup>4</sup> )
Ст 20	0,19	0,28	0,48	0,10	0,21	0,17	0,016	0,038	3,0
17 Г1С	0,18	0,54	1,50	0,29	0,26	0,28	0,030	0,035	2,5

Таблиця 3

## Захисні властивості МЛФП (з НП)

МЛФП	Z, %	β, %	K <sub>NACE</sub> , %	K <sub>КР</sub>	γ <sub>син</sub>		
					за γ <sub>β</sub>	за β <sup>N</sup> <sub>NACE</sub>	за γ <sub>z</sub>
<i>ЛФП</i>							
	61,1–63,4	45,4–45,8	36,5–7,8	28–30	1,2–1,3	1,3–1,5	1,1–1,2
<i>МЛФП</i>							
з Рг	89,2–89,5	64,3–65,1	94,1–95,7	115–117	1,4–1,5	1,6–1,8	1,4–1,6
з С	91,5–91,9	61,2–63,4	92,4–93,6	99–101	1,5–1,6	1,3–1,5	1,3–1,5
з Z	93,1–93,6	66,7–67,1	96,8–97,9	119–121	1,6–1,7	1,9–3,1	1,5–1,8

Примітка. Z, β, K<sub>NACE</sub> – ступінь захисту від корозії, наводнювання, малоциклової втоми, сталь 20.

K<sub>КР</sub> – коефіцієнт гальмування розтріскування; γ<sub>син</sub> – коефіцієнт синергізму, γ<sub>син</sub> (за γ<sub>z</sub>, γ<sub>β</sub>) = γ<sub>z</sub> / Σγ<sub>i</sub> - (n-1); γ<sub>син</sub> (за β<sup>N</sup><sub>NACE</sub>) = (β<sup>N</sup><sub>i</sub> - (n-1) / β<sup>N</sup><sub>z</sub>); β = N<sub>n</sub> / N<sub>NACE</sub> – коефіцієнт впливу середовища ЕНВ; N<sub>n</sub>, N<sub>NACE</sub> – число циклів до руйнування на повітрі і в середовищі NACE.

ЛФП – ЕД20+КВС=1:1; МЛФП – з СД, 6 мас.ч.: К+МП+НП=1:1:1; 1,2 – ВІ (0,1 мас.ч.).

Використовували НП з основного діючого складника 0,6–0,7 (зменшення активності на 30–40%).

екзоатом кисню. Певну роль відіграють Rh-, Tz-, Im- кільця. Електронна густина на РЦ свідчить про більший внесок в утворення металохелатних комплексів у "Z" π-дативних зв'язків, з перенесенням електронів від центрального атому (М) до ліганда L (оборотна координація): М → L, ніж π-донорних-акцепторних (М ← L). Формування поверхневої наномасштабної плівки з металохелатів активізується індуктивними, резонансними та мезомерними електронними та гідрофобними ефектами функціональних груп (аліфатичні радикали).

Трансформація триазинів у складі захисних покриттів (на епоксидних олігомерах, модифікованих К, МП) також зумовлює внутрішньо- та міжмолекулярний синергізм дії, завдяки утворенню металохе-

латних комплексів, за участі епокси-, оксигруп ЕО з Tz і металом, його зв'язуванням за рахунок гідрогенових, σ-, π- та π-зв'язків за донорно-акцепторним і дативним механізмами.

Металохелати гідрофобізують ЕО, активізують NH-, NH<sub>2</sub>-групи компонентів тверднення, а карбонільні групи (у Z; ε-капролактаму, в олігомерах капролактаму – в К; МП) сприяють підвищенню адгезійної міцності захисного покриття. Це значно підвищує, по-перше, хімічний опір металу агресивній дії середовища ЕНВ, по-друге, знижує (в 1,5–2,5 рази) час і температуру (на 20–40°C) тверднення покриття, що забезпечує значну економію енергоресурсів та істотне поліпшення екологічної ситуації [5].

Характерно, що розроблені СМХК, крім інгібуючої, виявляють і біоцидну дію. Тому вони можуть бути перспективними для захисту магістральних трубопроводів від ґрунтової корозії. Ґрунт в Україні у деяких регіонах має високу корозійну активність: понад 0,3 мм/рік й сягає 5 мм/рік (у ґрунтах значної засоленості, в анаеробних умовах — за наявності сульфатредуючих бактерій і в аеробних — за наявності тіобактерій). Вважаючи, що Україна насичена магістральними нафто-, газо- та продуктопроводами, загальна протяжність яких становить понад 40 тис. км [6], дослідження з удосконалення екотехнології їх захисту від руйнування, із запобіганням техногенним аваріям та екологічним катастрофам і мінімізацією забруднення ґрунту важкими металами мають велике науково-практичне значення у розв'язанні проблеми захисту довкілля, рослинного та тваринного світу.

### ВИСНОВКИ

За масштабами світового виробництва та споживання пестициди триазинового ряду є дуже великою групою НП. Враховуючи, що вони належать до гербіцидів IV класу небезпеки (малотоксичні для те-

пловровних), не акумулюються в організмі (проте доволі токсичні для гідробіонтів), їх утилізація у протикорозійний захист знижує екологічну небезпеку довкілля та мінімізує його забруднення.

Використання некондиційних пестицидів у складі синергічних металохелатуючих композицій, захисних лакофарбових покриттів — один із перспективних шляхів їх утилізації, захисту довкілля від забруднення та запобігання екологічним конфліктам.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Гончарук Е.И. Санитарная охрана почвы от загрязнения химическими веществами. — К.: Здоров'я, 1977. — 157 с.
2. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. — М.: Химия, 1987. — 712 с.
3. Лунев М.И. Пестициды и охрана агрофитоценозов. — М.: Колос, 1992. — 270 с.
4. Ликвидация непригодных пестицидов / И.П. Крайнов, И.А. Боровой, В.М. Скоробогатов, З.А. Гимаева, Т.М. Сторчак // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 1999. — № 2. — С. 47–55.
5. Некондиційні пестициди у композиціях на промислових відходах для протикорозійних матеріалів / В.Г. Старчак, Ж.В. Замай, І.А. Костенко та ін. // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 2000. — № 3. — С. 31–36.
6. Чвірук В.П., Поляков С.Г., Герасименко Ю.С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ. — К.: Академперіодика, 2007. — 322 с.