

Міністерство освіти і науки України
Вінницький національний технічний університет

Р. В. Петрук, А. П. Ранський, В. Г. Петрук

**КОМПЛЕКСНА ПЕРЕРОБКА
ФОСФОРВМІСНИХ ПЕСТИЦИДІВ
ДО ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ
ПРОДУКТІВ ТА РЕКУЛЬТИВАЦІЯ
ЗАБРУДНЕНИХ ҐРУНТІВ**

Монографія

Вінниця
ВНТУ
2014

УДК 502.37:66.094.941:661.16

ББК 20.18:35.09

П86

Рекомендовано до друку Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол № 3 від 31.10.2013 р.).

Рецензенти:

М. С. Мальований, доктор технічних наук, професор

Д. І. Крикливий, доктор технічних наук, професор

Петрук, Р. В.

П86 Комплексна переробка фосфорвмісних пестицидів до екологічно безпечних продуктів та рекультивація забруднених ґрунтів / Р. В. Петрук, А. П. Ранський, В. Г. Петрук. – Вінниця : ВНТУ, 2014. – 136 с.

ISBN 978-966-641-585-4

В монографії розроблено комплексний метод реагентної переробки фосфорвмісних пестицидів до екологічно безпечних продуктів та рекультивації забруднених ґрунтів та досліджено процес лужного гідролізу фосфорвмісних пестицидних препаратів на прикладі Диметоату та Золону і отримано екологічно безпечні корисні продукти. Обґрунтовано використання вторинних продуктів переробки НП класу ФОС в якості мікродобрив для сільсько-господарської продукції та протизносних, антифрикційних і протизадирних присадок до індустріальних мастил.

УДК 502.37:66.094.941:661.16

ББК 20.18:35.09

ISBN 978-966-641-585-4

© Р. Петрук, А. Ранський, В. Петрук, 2014

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	7
ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ПРОБЛЕМАТИКИ НЕКОНДИЦІЙНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТА ЇХ ТОКСИЧНОГО ВПЛИВУ НА ЛЮДИНУ І ДОВКІЛЛЯ.....	10
1.1 Загальна характеристика пестицидних препаратів та їх діючих речовин.....	10
1.1.1 Характеристика фосфорвмісних органічних речовин	10
1.1.2 Препаративні форми та діючі речовини фосфорвмісних пестицидних препаратів.....	11
1.1.3 Аналіз фізико-хімічних характеристик ФП, що підлягають реагентній переробці	14
1.2 Методи синтезу діючої речовини та токсикологічна активність ФП.....	16
1.2.1 Синтез змішаних ефірів дитіофосфорної кислоти	19
1.2.2 Препаративні форми пестицидів	22
1.3 Сучасні методи знешкодження фосфорвмісних органічних речовин	22
1.3.1 Термічні методи знешкодження	22
1.3.2 Імобілізація, складування та захоронення на полігонах	23
1.3.3 Реагентні методи знешкодження.....	24
1.4 Методи аналізу фосфорвмісних пестицидних препаратів.....	24
1.4.1 Тонкошарова хроматографія.....	24
1.4.2 Газова та газорідинна хроматографія	25
1.4.3 Високоєфективна рідинна хроматографія.....	26
1.4.4 Газова хроматографія/мас-спектрометрія	26
1.4.5 Рідинна хроматографія/мас-спектрометрія	27
1.5 Вплив пестицидів на людину і довкілля.....	27
1.5.1 Вплив пестицидів на живі системи	27
1.5.2 Віддалені наслідки контакту людини з пестицидами	27
1.6 Аналіз шляхів поширення та перетворення пестицидів в навколишньому середовищі.....	28
1.7 Склади та сховища, які потребують відновлення або знесення, та рекультивація ґрунтів.....	30

1.8 Аналіз методів рекультивації земель, забруднених фосфорвмісними пестицидами	31
1.8.1 Очищення та санація земель, зайнятих складами пестицидних препаратів та мінеральних добрив	31
1.8.2 Відновлення конструкцій складів та сховищ з високим вмістом фосфорвмісних органічних сполук	32
1.9 Перспективні галузі практичного використання модифікованих форм пестицидних препаратів.....	32
Висновки до розділу 1	33
РОЗДІЛ 2 ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДІВ ТА ОБ'ЄКТІВ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ФОСФОРВМІСНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ З ОТРИМАННЯМ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ВТОРИННИХ ПРОДУКТІВ	
2.1 Фізико-хімічні характеристики складових фосфорвмісних пестицидних препаратів.....	36
2.1.1 Фізико-хімічні характеристики пестицидного препарату Диметоат	36
2.1.2 Фізико-хімічні характеристики пестицидного препарату Золон	37
2.1.3 Фізико-хімічні характеристики реагентів – органічних розчинників та неорганічних сполук	38
2.2 Методики відбору проб ґрунту та визначення концентрації пестицидів.....	38
2.3 Методики переробки фосфорвмісних пестицидних препаратів.....	39
2.3.1 Лужний гідроліз при співвідношенні Диметоат: NaOH = 1:7	40
2.3.2 Лужний гідроліз при співвідношенні Диметоат: NaOH=1:1	44
2.3.3 Кислотний гідроліз при співвідношенні Диметоат: HCl=1:4	45
2.3.4 Лужний гідроліз при співвідношенні Золон: NaOH = 1:1	46
2.3.5 Лужний гідроліз при співвідношенні Золон: NaOH = 1:10	46
2.3.6 Комплексний повний гідроліз Диметоату та Золону	47
2.4 Фізико-хімічні характеристики виділених, модифікованих і синтезованих сполук	49

2.5 Математичне моделювання перебігу реакцій	49
2.5.1 Моделювання перебігу лужного гідролізу в часі за змінної температури.....	50
2.6 Квантово-хімічний розрахунок перебігу реакцій	52
2.6.1 Квантово-хімічний розрахунок перебігу лужного гідролізу ПП Диметоат	53
2.6.2 Квантово-хімічний розрахунок перебігу лужного гідролізу ПП Золон	57
Висновки до розділу 2	59
РОЗДІЛ 3 КОМПЛЕКСНИЙ МЕТОД ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ФОСФОРВМІСНИХ ПЕСТИЦИДІВ ТА ВІДНОВЛЕННЯ ЗАБРУДНЕНИХ НИМИ ЗЕМЕЛЬ.....	
3.1 Комплексний метод екологічно безпечної переробки пестицидів та відновлення порушених ними земель	60
3.2 Оцінка масштабів впливу складів непридатних пестицидів на довкілля	63
3.3 Дослідження просякання та поширення пестицидів у довкіллі	63
3.4 Моделювання перебігу самовільного розпаду пестицидів у ґрунтах.....	68
3.5 Обґрунтування доцільності відновлення об'єктів зберігання пестицидів	71
3.5.1 Відновлення земель, забруднених пестицидами	71
3.5.2 Відновлення конструкцій складів та обладнання.....	75
3.6 Розрахунок економічної оцінки ремедіації та рекультивації ґрунтів навколо складів.....	76
Висновки до розділу 3	79
РОЗДІЛ 4 ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ВТОРИННИХ ПРОДУКТІВ РЕАГЕНТНОЇ ПЕРЕРОБКИ ФОСФОРВМІСНИХ ПЕСТИЦИДІВ	
4.1 Використання отриманих в результаті реагентної переробки ФП амонійних фосфатів металів в якості добрив.....	81
4.1.1 Амонійний фосфат феруму і магнію та їх використання	81
4.1.2 Експериментальне підтвердження екологічної безпеки синтезованих подвійних мікродобрив.....	82

4.2 Присадки до мастил як продукти утилізації фосфорвмісних пестицидів	87
4.2.1 Дослідження трибологічних властивостей присадних матеріалів	89
4.2.2 Кількісне дослідження присадних матеріалів.....	95
Висновки до розділу 4	96
РОЗДІЛ 5 ОБҐРУНТУВАННЯ РИЗИКІВ ТА ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНОЇ ДОЦІЛЬНОСТІ РЕАГЕНТНОЇ ПЕРЕРОБКИ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ	97
5.1 Розрахунок техногенних ризиків при утилізації пестицидів	97
5.2 Розрахунок еколого-економічної доцільності реагентної переробки фосфорвмісних пестицидних препаратів	101
5.2.1 Доходи від переробки пестицидів класу ФОС.....	101
5.2.2 Витрати на переробку ПП	102
5.2.3 Економічна ефективність переробки ПП	104
Висновки до розділу 5	106
ВИСНОВКИ.....	107
ЛІТЕРАТУРА	109
Додаток А Перелік та властивост досліджуваних пестицидів.....	122
Додаток Б Опис складових установки СМЦ-2.....	125
Додаток В Методика і обладнання для вимірювання кількісних властивостей диалкіл дитіофосфатів.....	126
Додаток Г Результати хроматографічного вимірювання.....	128
Додаток Д Дані про наявність відходів в Україні, в т. ч. фосфорвмісних пестицидів	131

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ВЕРХ	високоєфективна рідинна хроматографія
ВООЗ	Всесвітня організація охорони здоров'я
ГДК	гранично допустима концентрація
ГДКрз	ГДК робочої зони
ГХ	газова хроматографія
ДФ-1	присадка до індустріальних мастил, що містить катіон цинку
ДФ-11	присадка до індустріальних мастил, що містить катіон барію
ЛД ₅₀	летальна доза, концентрація речовини, що викликає загибель 50 відсотків піддослідних організмів
МАФ	метал амоній фосфат
МС	маспектральний метод
НП	непридатні пестициди
ПП	пестицидний препарат
Р.М.	реакційна маса
РХ	рідинна хроматографія
ТШХ	тонкошарова хроматографія
ФОС	фосфорвмісні органічні сполуки
ФП	фосфорвмісні пестициди
ХЗЗР	хімічні засоби захисту рослин

ВСТУП

В Україні зберігається значна кількість залишків невикористаних, невпізнаних та некондиційних токсичних пестицидних препаратів (ПП). За офіційними даними на території України облікова їх кількість останнім часом складає 17,9 тис. тонн, з яких близько 1 тис. тонн ще зберігається у Вінницькій області. Крім того, за даними Національної доповіді про стан навколишнього природного середовища [1] в Україну щорічно ввозяться понад 25 тис. тонн пестицидів, з яких значна кількість складає фосфорвмісні ПП. При цьому частина завезених пестицидів не використовується у термін їх придатності. Під час їх зберігання, особливо на відкритих місцях, та використання вони потрапляють в підземні і ґрунтові води, а потім разом з водою їх залишки проникають в рослини та по харчовому ланцюгу в організми тварин, а також з продуктами харчування – в організм людини, зумовлюючи виникнення різноманітних важких захворювань [2] і отруєнь [3, 4].

Сучасні методи знезараження пестицидів, шляхи реабілітації і рекультивації місць їх зберігання, моделі поширення забруднюючих речовин в ґрунті, підземних та поверхневих водах недостатньо досліджені. Особливу групу непридатних пестицидів (НП) складають фосфорвмісні пестициди (ФП), дія яких на живі системи та методи знешкодження і отримання з них корисних продуктів досліджувалась в недостатній мірі. Крім того, ФП в результаті тривалого зберігання у зруйнованих спеціалізованих хімскладах, сховищах, місцях зберігання і накопичення, згубно впливають на навколишнє середовище та живі системи. Фізико-хімічні параметри поширення непридатних пестицидних препаратів (зокрема, глибина та площа забруднення навколо складів) недостатньо досліджені.

Методи переробки фосфорвмісних пестицидів внаслідок їх токсикологічної специфіки та особливої отруйності для людини і природи також майже не досліджувались. В недостатній мірі вони представлені в літературних джерелах, а дані стосовно них є розрізненими і фрагментарними. Сучасні методи утилізації пестицидних препаратів [5, 6, 7] не передбачають отримання з них корисних та екологічно безпечних продуктів, а це, в свою чергу, створює додаткове техногенне навантаження на навколишнє середовище за рахунок накопичення значних об'ємів токсичних відходів.

До цього часу проблему непридатних пестицидів вирішували лише в контексті утилізації або вивезення їх за межі держави, а інша складова цієї проблеми – відновлення ґрунтів та рекультивація забруднених земель на державному рівні практично не вирішувалась. Тому проблему переробки ФП необхідно вирішувати комплексно, системно, враховуючи науково обґрунтовані методи, засоби та рекомендації.

Важливий вклад у методологію екологічно безпечного знешкодження і утилізації пестицидів та інших отрутохімікатів і небезпечних відходів внесли вітчизняні та зарубіжні вчені, зокрема: М. М. Мельников, А. П. Ранський, В. Г. Петрук, В. П. Патица, І. П. Крайнов, М. С. Мальований, Р. Репетто, Е. С. Мартін, С. Ц. Тонг та інші науковці.

Враховуючи особливу небезпеку та токсичний вплив на довкілля і людину непридатних фосфорвмісних пестицидних препаратів, а також невирішеність проблеми відновлення забруднених ними прилеглих до хімскладів і місць накопичення територій, актуальним є розроблення саме комплексного методу переробки фосфорвмісних пестицидів з отриманням екологічно безпечних та корисних вторинних продуктів з одночасним відновленням забруднених земель.

Метою нашої роботи є наукове обґрунтування комплексного методу переробки непридатних фосфорвмісних пестицидів з отриманням корисних продуктів та рекультивації забруднених ґрунтів навколо хімскладів, що приведе до відновлення природного стану функціонування екосистем та підвищення екологічної безпеки регіону.

РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ПРОБЛЕМАТИКИ НЕКОНДИЦІЙНИХ ПЕСТИЦИДНИХ ПРЕПАРАТІВ ТА ЇХ ТОКСИЧНОГО ВПЛИВУ НА ЛЮДИНУ І ДОВКІЛЛЯ

1.1 Загальна характеристика пестицидних препаратів та їх діючих речовин

1.1.1 Характеристика фосфорвмісних органічних речовин

Фосфорвмісні сполуки є одним з найбільш важливих класів отрутохімікатів, що застосовуються, зокрема в сільському господарстві. В даний час використовуються понад сто представників цього класу сполук. Вони застосовуються як інсектициди, гербіциди, акарициди, нематоциди, дефоліанти, фунгіциди і т. д.

У фосфорвмісних органічних сполуках зв'язок між фосфором і вуглецем може бути різним. Атоми фосфору з вуглецем можуть бути зв'язані через атоми кисню або сірки. У деяких отрутохімікатах цього класу фосфор безпосередньо зв'язаний з вуглецем. Речовини, у яких фосфор безпосередньо зв'язаний з вуглецем, називаються фосфорорганічними сполуками (ФОС). Речовини, в яких фосфор зв'язаний з вуглецем через атоми сірки, кисню або атоми інших елементів, називаються органічними сполуками фосфору.

Широке застосування фосфорвмісних отрутохімікатів у сільському господарстві зумовлено тим, що багато з них мають цінні властивості та деякі переваги перед іншими отрутохімікатами. Низка фосфорвмісних органічних сполук має високу інсектицидну і акарицидну активність. Більшість цих сполук відносно швидко розкладається в організмах людей та тварин, тому вони не накопичуються у великих кількостях в органах і тканинах теплокровних та майже не викликають хронічних отруєнь. При цьому більшість фосфорвмісних отрутохімікатів в рослинах, ґрунті та в інших об'єктах зовнішнього середовища розкладається протягом декількох тижнів.

Недоліком органічних фосфорвмісних отрутохімікатів є їх відносно висока токсичність. Деякі органічні сполуки фосфору можуть проникати в організм через неушкоджену шкіру, не викликаючи на ній будь-яких видимих змін. Надійшовши таким чином в організм, фосфорвмісні органічні сполуки викликають гострі отруєння. Тому при роботі з цими речовинами необхідно суворо дотримуватись відповідних запобіжних заходів та техніки безпеки.

Висока токсичність фосфорвмісних органічних сполук пояснюється пригніченням цими речовинами ферментних систем людей і тварин. Особливо сильно вони пригнічують ацетилхолінестеразу, яка відіграє важливу роль в регуляції фізіологічних процесів організму.

Фосфорвмісні органічні сполуки впливають на активні центри ацетилхолінестерази, в результаті чого вона втрачає здатність регулювати процеси розкладання ацетилхоліну, що призводить до порушення деяких функцій організму [8, 9].

Дія фосфорвмісних органічних сполук на організм не може пояснюватися тільки впливом їх на ацетилхолінестеразу. Очевидно, в організмі є і інші чутливі до цих речовин біохімічні системи. Це підтверджується тим, що деякі добре очищені фосфорвмісні сполуки (зокрема, карбофос та тіофос) в умовах експерименту (*in vitro*) не викликають пригнічення ацетилхолінестерази, але після введення в організм виявляють високу токсичність [10, 11].

1.1.2 Препаративні форми та діючі речовини фосфорвмісних пестицидних препаратів

Пестициди – це біологічно активні речовини, здатні викликати порушення життєдіяльності теплокровних тварин, людини та сільськогосподарських рослин. Окрім того, часто пестициди потрапляють на нецільові об'єкти: в навколишнє середовище – ґрунт, повітря, водні басейни; знищують корисну фауну – ентомофагів та акарофагів, бджіл, комах запилювачів; переносяться на суміжні посіви та ценози, які не обробляють.

У нинішніх умовах господарювання, коли вирощування картоплі, більшості овочевих і плодкових культур зосереджено в приватному секторі (фермерські господарства, присадибні та дачні ділянки), де пестициди застосовують люди, які не завжди обізнані з технікою безпеки під час роботи з ними, конче потрібним є постійне надання консультацій щодо охорони праці та охорони довкілля від забруднення цими небезпечними речовинами.

Пестициди розрізняють за призначенням, способом проникнення та характером дії на шкідливі організми, а також за хімічною будовою та складом.

За **цільовим призначенням** ПП розподіляють на такі групи: інсектициди (від шкідливих комах); акарициди (від рослиноїдних кліщів); молюскоциди (від молюсків); овіциди (від яєць комах і кліщів); лярвициди (від личинок комах); репеленти (для відлякування комах); атрактанти (для принаджування комах); нематоциди (від рослиноїдних нематод); родентициди, зооциди (від гризунів); бактерициди (від бактеріальних збудників хвороб); гербіциди (від бур'янів); дефоліанти (для передзбирального видалення листя); десиканти (для підсушування рослин); арборициди (для знищення небажаної чагарникової і дерев'янистої рослинності) та ін.

Фосфорвмісні інсектициди та акарициди, залежно від способу їх надходження в тіло комах, умовно поділяють на: шлункові, що попа-

дають у шлунково-кишковий тракт з їжею; контактні – діють у разі контакту з будь-якою частиною тіла комахи, кліща; системні – проникають у рослину і разом із соком рослин у шлунок комах і кліщів; фузіганти – проникають в організм через дихальні шляхи. Деякі препарати на основі мінеральних масел закупорюють дихальні шляхи. Більшість препаратів діють на імаго та личинок, а деякі з них знищують яйця комах і кліщів. Розрізняють препарати вибіркової (ощадливої) і невибіркової (суцільної) дії.

За **способом застосування** інсектициди поділяють на групи: для обробки насіння – протруйники, для внесення в ґрунт – ґрунтові, для обробки рослин під час вегетації тощо.

Фунгіциди за характером дії на збудника захворювання поділяють на два типи: захисні (профілактичні), що запобігають зараженню рослин, але не спроможні виліковувати уражені рослини, й лікувальні (терапевтичні), що знищують збудників хвороб, які проникли в рослинні тканини. Захисні та лікувальні фунгіциди бувають контактної і системної дії.

Контактні фунгіциди не проникають у рослини, а залишаються на їх поверхні й діють на збудників хвороб за безпосереднього контакту. Системні фунгіциди проникають у рослини та переміщуються в них, запобігаючи ураженню частин, на які були нанесені. Їх застосовують як перед початком захворювання, так і з появою перших його ознак.

Залежно від способів застосування, фунгіциди поділяють на групи: для обробки рослин під час вегетації; для обробки рослин у період спокою; для обробки насіння (протруйники), для внесення в ґрунт (ґрунтові фунгіциди).

Пестициди **за характером дії** на рослини умовно поділяють на дві основні групи: вибіркові – безпечні для певних сільськогосподарських культур, суцільної дії – знищують усю рослинність. Крім того, їх поділяють на контактні й системні.

За **хімічною природою** ПП поділяються на два класи: неорганічні та органічні. Окрім того, фунгіциди містять антибіотики. Переважна більшість засобів захисту рослин – органічні речовини.

Гігієнічна класифікація. Гігієнічна класифікація ґрунтується на ступені безпечності пестицидів для теплокровних тварин та людини і складається з таких основних показників: токсичності під час потрапляння через шкіру; рівня леткості (випаровуваність речовин і надходження в атмосферу); нагромадження в організмі (кумуляція); стійкості у різних середовищах, у тому числі й у довкіллі.

За **ступенем токсичності** для тварин і людей пестициди поділяють на такі класи (табл. 1.1).

За **рівнем леткості** речовини можуть бути дуже небезпечними – концентрація, що насичує повітря, більша чи дорівнює токсичній; небезпечними – більше порогової; малонебезпечними – не проявляють порогової дії.

За **нагромадженням в організмі** розрізняють 4 групи речовин: надкумулятивні – коефіцієнт кумуляції (Кк) (співвідношення сумарної дози за багаторазового введення, що спричиняє загибель 50 % тварин, до дози, що спричиняє в 50 % випадків загибель тварин за одноразового введення) менший 1, виражена кумуляція – Кк = 1–3; помірна – Кк = 3–5; слабковиражена – Кк – понад 5.

Таблиця 1.1 – Показники та класи безпеки хімічних речовин

Показники	Норми концентрації		
	1 клас	2 клас	3 клас
Токсичність, ЛД ₅₀	До 200	200–1000	Понад 1000
Персистентність в ґрунті, міс	Понад 12	6–12	Менше 6
ГДК в ґрунті, мг/кг	Менше 0,2	0,2–0,5	Понад 0,5
Персистентність в рослинах, міс	3 і більше	1–3	Менше 1
Вплив на харчову цінність сільсько-господарської продукції	Сильний	Помірний	Немає

За **ступенем стійкості** пестициди поділяють на: дуже стійкі – період розпаду до нетоксичних речовин понад 2 роки; стійкі – від 0,5 до 2 років; помірно стійкі – від 1 до 6 місяців; малостійкі – у межах місяця.

Щоб унеможливити негативну дію пестицидів на людей, тварин та довкілля, виробники засобів захисту рослин систематично ведуть роботи щодо їх удосконалення. До застосування не допускають препарати без всебічного вивчення їх дії на тварин, корисних комах, мікрофлору ґрунту, персистентності тощо. Розробляють правила щодо техніки безпеки під час роботи з кожним препаратом і регламенти їх застосування згідно з законами України: «Про захист рослин», «Про пестициди і агрохімікати», «Про забезпечення санітарного та епідеміологічного благополуччя населення», що викладені в «Переліку пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні».

Зокрема, в законі України [12] «Про пестициди і агрохімікати» (стаття 11) зазначено: «Транспортування, зберігання, застосування, утилізація, знищення та знешкодження пестицидів і агрохімікатів та торгівля ними здійснюється відповідно до вимог, встановлених чин-

ним законодавством, санітарними правилами транспортування, зберігання і застосування пестицидів і агрохімікатів та іншими нормативними актами. Особи, діяльність яких пов'язана з транспортуванням, зберіганням, застосуванням пестицидів і агрохімікатів та торгівлею ними, повинні мати допуск (посвідчення) на право роботи із зазначеними препаратами...»

1.1.3 Аналіз фізико-хімічних характеристик ФП, що підлягають реагентній переробці

Бурхливий розвиток хімії органічних фосфорвмісних речовин спонукав до інтенсивних їх досліджень та використання як біологічно активних сполук, починаючи від бойових отруйних речовин нервово-паралітичної дії і закінчуючи пестицидними препаратами широкого спектру дії.

Так, досліджено та впроваджено в сільському господарстві використання десятків тисяч ФП. Серед них представлені гербіциди та регулятори росту рослин: бенсулід, бутафос, гідрел, гліфосат, гліфосин, дигідрел, ізофос-3, а також інсектициди, акарициди, молючкоциди, нематоциди і репеленти: амофос, антю, аміфан, базудин, бромофос, валексан, гетерофос, диметон, дифонат, ізофенокс, карбофос, мелатіон, байтекс, фосфамід, хлорофос [13]. Найменшу групу складають фунгіциди, протравники зерна та бактерициди: агуфан, конен, рицид П. При цьому навести чітку кореляцію між будовою ФП та їх цільовим використанням (гербіцид, інсектицид, фунгіцид тощо) практично неможливо. Але є низка незаперечних фактів:

– біологічна активність зумовлена наявністю у діючому препараті 0,0-диалкілфосфатного-, тіофосфатного- або дитіофосфатного фрагмента;

– вибірковість біологічної активності, в першому наближенні, може бути обумовлена різними замісниками до базового фосфорвмісного фрагменту;

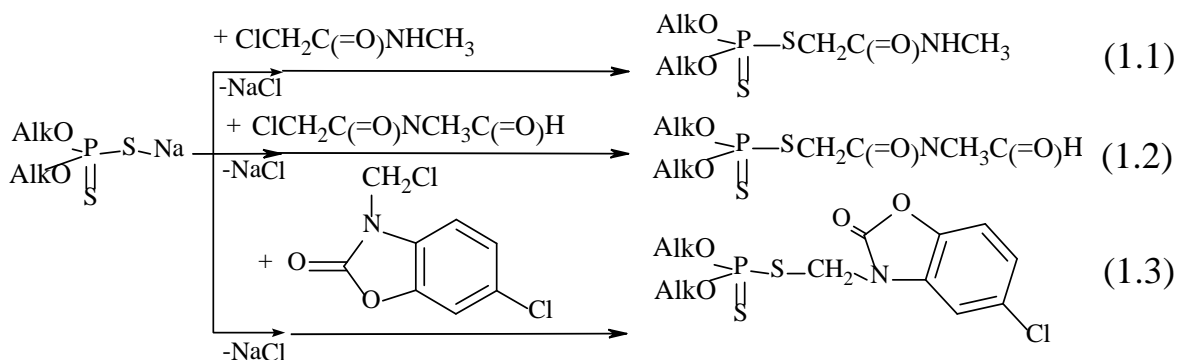
– найбільшу ефективність та використання ФП знайшли як інсектициди (боротьба з шкідливими комахами), акарициди (кліщі), нематоциди (круглі черви), репеленти (гризуни, комахи кровососи), тобто для боротьби з відповідними шкідливими організмами. Інші токсикологічні характеристики наведені в табл. А.1, додаток А. Навіть аналізуючи вибіркові дані (ЛД₅₀), що наведені в цій таблиці, можна констатувати надзвичайно широкий діапазон токсичності ФП від 15 мг/кг (метафос) до 3600 мг/кг (гліцин).

Таким чином, серед типових фосфорвмісних пестицидів, що наведені в табл. Б.1 та Б.2, можна умовно виділити 4 класи сполук за характерними особливостями їх будови та розриву найбільш слабого зв'язку у випадку їх реагентної переробки, а саме атомам, що безпосе-

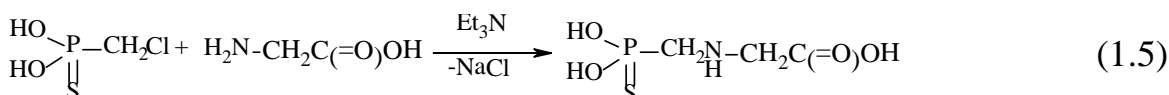
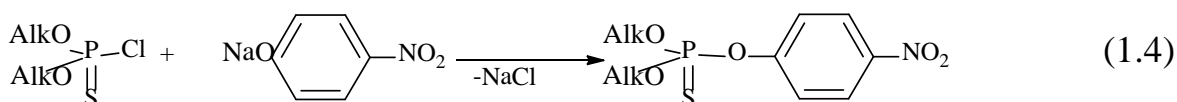
редньо приєднані до центрального атома фосфору, як це було визначено раніше [13].

Відповідно до класифікації ПП за токсичністю, наведеною в таблиці 1.1, до I класу небезпеки належать пестициди № 3, 4, до II класу небезпеки – № 1, 2, 5 і до III-го класу небезпеки – ПП № 6 (див. табл. Б.1, додаток Б).

Важливим для реагентної переробки ФП є ґрунтовний аналіз їх промислового синтезу. Остання стадія взаємодії вихідних сполук визначає утворення ФП, що з'єднуються по зв'язку S-C (фосфамід, антіо), S-N (фозолон), P-N (гліфосат), P-O (метафос) за схемами (1.1–1.5):



де $\text{Alk}=\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$;



При цьому варто передбачити, що, наприклад, при лужному або кислотному гідролізі типових ФП, що наведені в табл. А.1, будуть розриватись, в першу чергу, наступні зв'язки ПП: S-C (фосфамід, антіо), S-N (фозолон), P-N (гліфосат), P-O (метафос), оскільки енергія цих зв'язків буде мінімальною у порівнянні з іншими зв'язками.

Крім цього положення, при реагентній переробці ФП передбачалось врахування таких концептуальних положень:

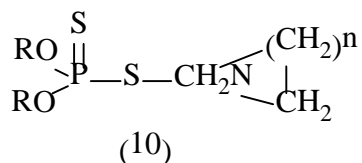
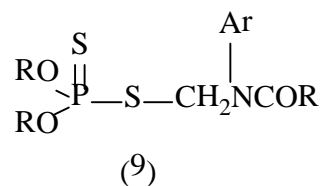
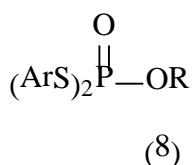
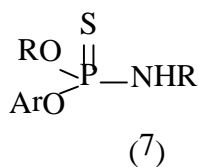
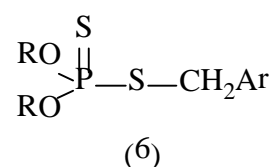
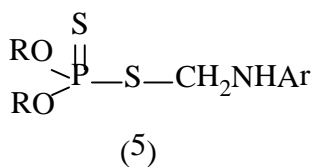
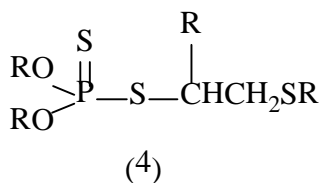
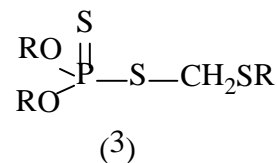
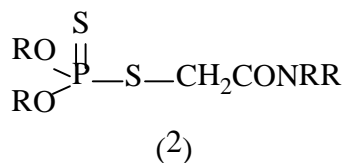
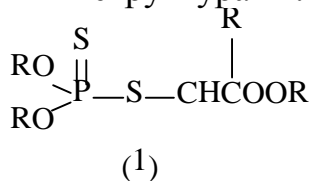
– модифікування діючої речовини ФП повинно включати найбільш прості хімічні процеси кислотно-основної взаємодії, комплексоутворення, утворення малорозчинних осадів тощо;

– виділення діючої речовини ФП або її модифікованої форми повинно базуватись на традиційних процесах хімічної технології: осадження, фільтрування, екстракції, перекристалізації тощо.

1.2 Методи синтезу діючої речовини та токсикологічна активність ФП

Широкого поширення серед фосфорвмісних пестицидів знайшли похідні дитіофосфорної кислоти. Менш поширені похідні три- та тетрафосфорної кислоти через низьку інсектицидну активність [14].

Серед похідних дитіофосфорної кислоти найбільше значення мають препарати для боротьби з шкідниками рослин, фунгіциди та гербіциди. В якості цих пестицидів використовуються речовини із такими структурами:



де R – нижчі аліфатичні радикали; Ar – ароматичний чи гетероциклічний радикал.

Дитіофосфати порівняно з тіофосфатами є менш токсичні для ссавців. Водночас, збільшується стійкість сполук, внаслідок чого зростає тривалість дії препарату.

В ряді сполук типу (1) спостерігається закономірність залежності біологічної активності від будови. Всі сполуки типу (1) менш токсичні для хребетних, ніж відповідні фосфати і тіофосфати. Найменшу токсичність для хребетних мають змішані ефіри, в яких два вуглеводневих радикали пов'язані з фосфором через Оксиген та метили. Із збільшенням числа атомів Карбону в ефірних радикалах токсичність для хребетних збільшується без суттєвого посилення інсектицидної активності. Радикал R³ в меншій мірі впливає на токсичність змішаних ди-

тіофосфатів для хребетних, але при цьому значно впливає на інсектицидну активність. Найбільш високу інсектицидну активність проявляють сполуки, в яких R^3 – ароматичний радикал.

Значна відмінність в токсичності структур (1) для хребетних та членистоногих пояснюється неоднаковими шляхами метаболізму препаратів. Наприклад, карбофос в організмі комах переходить в більш токсичний тіофосфат – 0,0-диметол-S-[1,2-ди (етоксикарбоніл)] тіофосфат, в організмах теплокровних відбувається омилення ефірного залишку та отримується практично нетоксичний для тварин продукт.

Сполуки структури (2) мають не тільки контактну, але й системну дію. Високу інсектицидну активність та помірну токсичність для хребетних проявляють сполуки цього типу при наявності двох метильних груп. При заміні хоча б однієї метильної групи на етил чи пропіл токсичність сполук для ссавців збільшується без значної зміни інсектицидної активності. Відтак, у 0,0-диметил-S-(N-метилкарбомойлметил)-дитіофосфату (фосфаміду) $LD_{50} = 250$ мг/кг, а у 0-метил-S-(N-метилкарбомойлметил)-0-етилдитіофосфату – 12 мг/кг.

Заміна метилу в карбомойльній групі на етил суттєво не впливає на токсичність сполук, але зі збільшенням числа атомів вуглецю біля Нітрогену інсектицидна активність сполук зменшується. При заміні другого атому Гідрогену біля Нітрогену інсектицидність також зменшується. Інсектицидні властивості мають також сполуки, що містять дипептидні групи, кінцевий карбоксил яких етерифікований нижчим спиртом.

Введення у вуглеводневий радикал біля Нітрогену карбоксильної чи карбомойльної груп призводить до отримання інсектицидних сполук з помірною токсичністю для теплокровних.

Структури сполук (3) та (4) мають сильні акарицидні та інсектицидні властивості, а структури типу (3) також є ґрунтовими інсектицидами. Для цих ефірів можна відзначити закономірні зміни інсектицидної та акарицидної активності від будови.

Для похідних (3) зі збільшенням числа атомів вуглецю, починаючи з двох, в ефірних радикалах активність сполук зменшується по відношенню до шкідників рослин і тварин. Введення до CH_2 -групи хлору чи трет-бутилової групи призводить до отримання активних ґрунтових інсектицидів, але досить токсичних для ссавців. При заміні аліфатичного радикалу R^1 на ароматичний токсичність для ссавців зменшується.

Серед сполук (4) найменшу токсичність для ссавців мають сполуки з $R_1=R_2=CH_3$. При цьому заміна одного метильного радикала на

етильний чи вищий вуглеводневий радикал призводить до підвищення токсичності, а також до посилення інсектицидної дії. При збільшенні сумарного числа атомів вуглецю в R_1 та R_2 , починаючи з 5, утворюються сполуки з відносно малою інсектицидною активністю.

Введення в R_3 різних функціональних груп призводить до отримання сполук з високою інсектицидною активністю. При цьому найбільшу активність мають змішані дитіофосфати, що містять у метиленовому зв'язку карбоксильну або карбамідну групи.

Крім того, високу інсектицидну активність мають відповідні сульфоксиди і сульфоніли.

Сполуки, в яких R_3 – залишок диалкілдитіофосфорної кислоти, також мають інсектицидні властивості.

Заміна сульфідної сірки на кисень, пов'язаний з арильною групою, в більшості випадків призводить до підвищення фітоцидних властивостей. Деякі сполуки такого типу запропоновані в якості гербіцидів.

При переході від похідних дитіофосфорної кислоти до похідних три-і тетратіофосфорних кислот інсектицидна і акарицидна активності знижуються і зростає фунгіцидна активність та фітотоксичність.

Заміна вуглеводневого радикала біля сульфідної сірки на залишок тіокарбамінової або диалкілдитіокарбамінової кислоти призводить до отримання речовин з фунгіцидними властивостями. При заміні сульфідної сірки на ациламіно- або алкіламіногрупи утворюються речовини з різною пестицидною активністю.

При наявності біля Нітрогену залишків карбонових кислот змішані ефіри дитіофосфорної кислоти проявляють інсектицидні і акарицидні властивості. Аналогічні властивості мають і алкіламінопохідні, але вони високотоксичні для ссавців. Якщо ацил є залишком аліфатичної сульфокислоти, то сполука проявляє інсектицидні властивості. При введенні ж залишку ароматичної сульфокислоти різко підвищується фітоцидність і такі речовини мають гербіцидну дію.

Активними інсектицидами є змішані дитіофосфати, що містять в одному з ефірних радикалів один або декілька атомів галогену.

Сильні інсектицидні і нематоцидні властивості виявлені у *O*-алкіл-*O*-арил-5-пропілдитіофосфатів. Деякі з них отримали досить широке практичне застосування. Заміна пропільного залишку на інші призводить до різкого зниження інсектицидності, а в деяких випадках і до підвищення токсичності для ссавців.

Активними інсектицидами є О,О-діалкіл-5-арил-етинілдитіофосфати [14] і деякі інші сполуки, що містять кратні зв'язки в одному з ефірних радикалів.

Фунгіцидні властивості мають багато амідоефірів дитіофосфорної кислоти. Активними фунгіцидами з високою вибірковістю дії є О,О-діалкіл-5-бензілдитіофосфати і, особливо, О,S-Діалкіл-5-бензілдитіофосфати як незаміщені, так ті, що містять різні замісники в бензильному радикалі, а також діамід-S-бензилдитіофосфати. Фунгіцидну дію виявляють також О-алкіл-S,S-диарилдитіофосфати, а О,S,S-триалкілдитіофосфати дають нематоцидні властивості.

При цьому варто зазначити, що інсектицидну і фунгіцидну активність мають багато змішаних ефірів дитіофосфорної кислоти, що містять в одному з ефірних залишків гетероциклічні фрагменти.

1.2.1 Синтез змішаних ефірів дитіофосфорної кислоти

Використовуючи реакції солей діалкілдитіофосфорної кислоти з галогенідами можна отримувати практично всі сполуки галоген похідних з досить рухливим галогеном, наприклад, з бензилгалогенідів, ефірів та амідів монохлороцтової кислоти і подібних сполук:



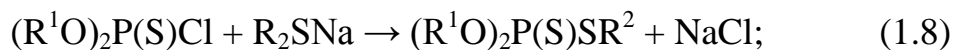
Можна використовувати не тільки солі діалкілдитіофосфорних кислот, а й вільні кислоти (1.6, Me = H). В цьому випадку процес перебігає при більш високій температурі. Реакцію з солями, зазвичай, проводять у водному середовищі або в органічних розчинниках, а реакцію з кислотами – без розчинників.

Змішані дитіофосфати різних типів, у тому числі, що містять гетероциклічні радикали, можна отримувати з реакції приєднання О,О-діалкілдитіофосфорних кислот до ненасичених сполук:

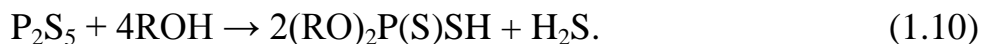


Реакцію проводять без розчинника або з використанням полярного розчинника. Іноді, як розчинник, використовують надлишок реагенту, до якого приєднують діалкілдитіофосфору кислоту.

Для синтезу дитіофосфатів можна використовувати також реакцію діалкіл хлортіофосфатів з тіолами в присутності акцепторів хлороводню, в якості яких застосовують гідроксиди і карбонати лужних металів, органічні основи (1.8), реакцію дихлорангідридів алкілфосфорної кислоти з тіолами лужних металів (1.9), а також реакцію алкілдіхлордитіофосфатів з фенолами і спиртами в присутності акцепторів хлороводню (1.10).



Необхідні для синтезу змішаних ефірів дитіофосфорної кислоти О,О-диалкілдитіофосфати зі значним виходом утворюються при взаємодії пентасульфїда фосфору зі спиртами [15]:



Реакцію проводять в органічному розчиннику або в розчині одержуваної діалкілдитіофосфорної кислоти. Як побічні продукти, в невеликих кількостях утворюються триалкілдитіофосфати.

Для синтезу О,О-диалкілдитіофосфорних кислот велике значення має чистота вихідного пентасульфїду фосфору. При цьому домішки збільшують кількість і вміст побічних продуктів, відділення яких пов'язане зі значними труднощами. Найчастіше пентасульфїд фосфору отримують прямою реакцією сірки і жовтого фосфору, взятих в еквівалентних кількостях при підвищеній температурі. При використанні досить чистих вихідних речовин не потрібно подальше очищення одержаного продукту. У разі необхідності пентасульфїд фосфору очищають, зазвичай, за допомогою вакуумної сублимації.

При виробництві О,О-диметилдитіофосфорної кислоти, як правило, виходить кислота, забруднена триметилдитіофосфатом. Його відокремлюють відгоном з гострою парою або переводять кислоту в натрієву або амонієву сіль, потім триметилдитіофосфат відокремлюють від отриманої солі екстракцією органічним розчинником, а вільну диметилдитіофосфорну кислоту з солі виділяють дією сірчаної кислоти. Таким способом вдається отримати кислоту з вмістом основної речовини близько 97–98 %.

При цьому варто зазначити, що при реакції спирту з пентасульфїдом фосфору в середовищі діалкілдитіофосфорної кислоти в результаті місцевих перегрівів за рахунок теплоти реакції може початися ізомеризація Пищемука [15], яка нерідко перебігає з вибухом.

Деякі похідні дитіофосфорної кислоти, що отримали практичне застосування, наведені в додатку Б, табл. Б.2.

На практиці, найбільш широко використовується фосфамід, карбофос, фозолон, фталофос.

Фосфамід (структура 1, табл. Б.1) при нагріванні може перегрупуватися в відповідний тіоловий ізомер, який має більш високу токсичність. При окисленні відбувається відщеплення тонової сірки і утворюється монотіофосфат. Фосфамід легко гідролізується в розчи-

ЛІТЕРАТУРА

1. Національна доповідь про стан навколишнього середовища в Україні у 2010 році – К. : Центр екологічної освіти та інформації, 2011. – 254 с.
2. R. Carson *Silent Spring* /Rachel Carson – NY, USA : Houghton Mifflin Company, 1962. – 152 p.
3. Качинський А. Б. Антропогенні навантаження та екологічна безпека в системі «Пестициди – навколишнє середовище – здоров'я населення на основі аналізу ризику» / А. Б. Качинський. – К., 1994. – 30 с. – (Препринт / Національний Інститут стратегічних досліджень; № 26).
4. Качинський А. Б. Екологічна безпека України: системний аналіз перспектив покращення /А. Б. Качинський. – К. : НІСД, 2001. – 312 с.
5. Тхор І. І. Реагентна переробка та раціональне використання екологічно небезпечних сірковмісних пестицидних препаратів : автореф. дис. канд. техн. наук : спец. 21.06.01 / Тхор Ірина Іванівна: Нац. техн. ун-т України «Київ. політехн. ін.-т». – К., 2008. – 18 с.
6. Гайдидей О. В. Комплексная переработка экологически опасных хлорсодержащих пестицидных препаратов : дис. канд. техн. наук : 21.06.01 / Ольга Владиславовна Гайдидей. – Днепропетровск, 2003. – 202 с.
7. Ранський А. П. Хлорвмісні органічні пестицидні препарати як об'єкти реагентного знешкодження / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2009. – № 5 – С. 20–25.
8. Westcott N. D. Terbufos residues in wheat and barley/ Westcott N. D. // J. Environm. Science and Health – 1988. – № 323. – P. 317–330.
9. Мельников Н. Н. Сравнительная экотоксикологическая опасность некоторых инсектицидов – производных фосфорных кислот, карбаминовой кислоты и синтетических пиретроидов / Н. Н. Мельников, С. Р. Белан // «Агрохимия» : ежегодник – М. : Наука – 1997. – № 1 – С. 70–72.
10. Marer P. J. *The Safe and Effective Use of Pesticides* / Patrick J. Marer – California, USA : University of California, 2000 – 343 p.

11. O'Brien N. Registration Requirements for Adjuvant Products. Pest Management Regulatory / Niall O'Brien // Health Canada. 1993. – № 3. – P. 93–15.

12. Закон України «Про пестициди і агрохімікати» за станом на 2 березня 1995 р. // Верховна рада України – К. : Відомості Верховної Ради України, 1995. – № 14. – 91 с.

13. Мельников Н. Н. Химические средства защиты растений (пестициды). Справочник / Н. Н. Мельников, К. В. Новожилов, Т. Н. Пылова – М. : Химия, 1980. – 288 с.

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

15. Худолей В. Ю. Стратегия нефтепродуктообеспечения Украины как составляющая ее энергетической безопасности / Худолей В. Ю. – К. : Вестник МНТУ, 2011 – С. 142–150.

16. Семиноженко В. П. Промышленные отходы: проблемы и пути решения / В. П. Семиноженко, Д. В. Сталинский, А. М. Касимов – Харьков : Индустрия, 2011. – 509 с.

17. Богушевская К. К. Термические методы обезвреживания отходов/ К. К. Богушевская, Г. П. Беспамятный. – Л. : Химия, 1975. – 176 с.

18. Ранский А. П. Комплексный подход к переработке и утилизации отходов различных промышленных предприятий / А. П. Ранский // Металлургическая и горнодобывающая промышленность. – 1999. – № 2. – С. 95–97.

19. Утилізація хлорвмісних пестицидних препаратів / [А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, М. В. Євсєєва, Т. М. Авдієнко]. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – № 6. – С. 121–124.

20. Пат. 48144 Україна, МПК9 В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних алкілкарбонових кислот / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, М. В. Євсєєва – № u200909019 ; заяв. 31.08.09 ; опубл. 10.03.10, Бюл. № 5.

21. Пат. 48145 Україна, МПК9 В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних арилкарбонових кислот / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, С. П. Прокопчук, заявник і власник патенту ВНТУ. – № u200909020 ; заяв. 31.08.09 ; опубл. 10.03.10, Бюл. № 5.

22. Пат. 48146 Україна, МПК9 В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних хлорвмісних піридилкарбонових кислот / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, О. В. Резніченко, С. В. Пелішенко, заявник і власник патенту ВНТУ. – № u200909023 ; заяв. 31.08.09; опубл. 10.03.10, Бюл. № 5.

23. Пат. 25367 Україна, МПК6 В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидів на основі трихлороцтової кислоти / А. П. Ранський, М. П. Сухий, О. В. Гайдідей, заявник і власник патенту Укр. держ. хіміко-технол. ун-т. – № 96010263 ; заявл. 23.01.96 ; опубл. 25.12.98, Бюл. № 6. – 4 с.

24. Пат. 47065 Україна, МПК9 В09В 3/00. Спосіб переробки пестицидних препаратів на основі похідних α -арил-(гетарил) оцтової кислоти / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко, Н. С. Звездецька – № u200909021; заяв. 31.08.09 ; опубл. 11.01.10, Бюл. № 1.

25. Пат. 34805 Україна, МПК6 В09В 3/00. Спосіб переробки високотоксичних речовин / А. П. Ранський, О. Г. Панасюк, Л. Н. Шебітченко, О. В. Побірченко, С. Р. Бойко, М. П. Сухий, заявник і власник патенту УДХТУ. – № 99073882 ; заяв. 08.07.99 ; опубл. 15.03.2001, Бюл. № 2. – 4 с.

26. Пат. 22286 Україна, МПК6 С10М 105/00. Мастильна композиція / І. Г. Плошенко, О. В. Побірченко, А. П. Ранський, О. Б. Моносов, О. Г. Панасюк, заявник і власник патенту УДХТУ. – № 97052474 ; заяв. 28.05.97 ; опубл. 03.02.98, Бюл. № 3. – 3 с.

27. Пат. 52311 Україна, МПК6 С23С 22/02. Спосіб фінішної обробки металевих поверхонь деталей машин та механізмів / І. Г. Плошенко, О. А. Митрохін, А. П. Ранський, О. В. Гайдідей, О. Г. Панасюк, заявник і власник патенту УДХТУ. – № 2002042740 ; заяв. 05.04.02 ; опубл. 16.12.2002, Бюл. № 12. – 3 с.

28. Пат. 76472 Україна, МПК6 В09В 3/00. Спосіб переробки багатокomпонентних пестицидних препаратів / А. П. Ранський, О. Г. Панасюк, М. В. Бурмістр, В. В. Лук'яненко, Л. Н. Шебітченко, О. В. Сандомирський, заявник і власник патенту УДХТУ. – № 2004010038 ; заяв. 08.01.04 ; опубл. 15.08.2006, Бюл. № 8. – 3 с.

29. Утилізація пестицида ТХАН методом декарбоксилювання / [О. В. Побірченко, А. П. Ранський, М. П. Сухой, Л. Н. Тютюнник] // Химическая промышленность. – 1998. – Вып. 2. – С. 60–62.

30. Тхор І. І. Технологічні схеми реагентної переробки пестицидного препарату «Фентіурам» та його деривату тетраметилтіурамдисульфід / І. І. Тхор, В. Г. Петрук, А. П. Ранський // Вісник національного універси-

тету «Львівська політехніка» : серія Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – № 553. – С 204–209.

31. Одночасне хроматографічне визначення діючих речовин пестициду Фентіурам / [О. К. Вяткін, А. П. Ранський, О. В. Сандомирський та ін.] // Вопросы химии и хим. технологи. – 2008. – № 1. – С. 17–18.

32. Реагентне перероблення пестициду ТХАН та фотометричний метод контролю вторинних відходів / [А. П. Ранський, О. В. Гайдідей, О. В. Сандомирський та ін.] // Оптико-електронні і інформаційно-енергетичні технології. – 2002. – № 2 (4). – С. 194–197.

33. Утилізація пестициду ТХАН. Фотометричний метод контролю / [А. П. Ранський, О. В. Гайдідей, О. В. Сандомирський та ін.] // Хімічна промисловість України, 2004.–№ 1.–С.50–52.

34. Ранский А. П. Хроматографический анализ вторичных растворов регенерации пестицидов Атразин и Зеазин-50 / А. П. Ранский, А. В. Сандомирский, О. В. Гайдидей // Вопросы химии и хим. технологии, 2003. – № 4. – С. 50–53.

35. Ранский А. П. Хроматографический контроль тетраметилтиуромдисульфида во вторичных растворах утилизации пестицида Тиурам / А. П. Ранский, А. В. Сандомирский, Т. Н. Авдиенко // Вопросы химии и хим. технологи. – 2004. – № 2. – С. 50–53.

36. Фотометричний контроль трихлорфеноляту міді у вторинних розчинах утилізації пестициду Фентіурам / [Т. М. Авдієнко, А. П. Ранський, А. В. Сандомирський та ін.] // Вопросы химии и хим. технологи, 2004. – № 2. – С. 50–53.

37. Утилізація пестициду Фентіурам. Хроматографічний метод контролю / [А. П. Ранський, О. В. Сандомирський, М. В. Кучук та ін.] // Хімічна промисловість України, 2004.– № 2. – С. 52–55.

38. Bolletti P. Determinazione gas cromatografica di residui organofosforati in farine / Bolletti P., Zanchi D. // Tech.molit, 2002. – V.53, No 1. – P. 16–20.

39. Mastovska K. Evaluation of common organic solvents for gas chromatographie analysis and stability of multiclass pesticide residues // J. Chromatogr. A.. – 2004. – No 2. – P. 259–272.

40. Ren Liping. Определение следовых количеств пестицидов в природных водах методом газовой хроматографии с применением твердофазной экстракции / Ren Liping, Tian Qin. // J. China Agr.Univ., 2004. – V.9, No 2. – P. 93–96.

41. Moraes S. L. Multiresidue screening methods for determination of pesticides in tomatoes / Moraes S. L., Oliveira R. // *J. Environ.Sci. and Health. B.* – 2003. – V.38, No 5. – P. 605–615.

42. Кретьова Л. Г. Тонкослойная хроматография. Определение остаточных количеств пестицидов и микротоксинов : методическое пособие / Кретьова Л. Г., Лунев М. И. – 2-е изд. – М. : Агроконсалт, 2004. – 100 с.

43. Визначення метафосу у харчових продуктах рослинного походження/ [Бедзай А. О., Щербина О. І., Баланюк В. М., Щербина І. О.] // *Збірник наукових праць Львівського державного університету безпеки життєдіяльності.* – 2009. – Вип № 3. – С. 104–112.

44. Мата І.М. Визначення диметоату методом тонкошарової хроматографії/ Мата І.М., Шарга Б. М. // *Науковий вісник УжНУ. Серія «Хімія»*, 2010. – Вип 24. – С. 130–134.

45. Макарьчук Я. В. Определение остаточных количеств некоторых пестицидов в объектах окружающей среды методом ВЭЖХ/ Макарьчук Я. В. // *ЭКОАНАЛИТИКА.* – 2003. – С. 89.

46. Fujihira Takayoshi. Development of analytical method for the determination of pesticide residues in sugar. Determination of glyphosate in residual pesticides that are in the sugar, by HPLC with fluorescence detector / Fujihira Takayoshi, Shiraiwa Hirofumi // *Japan:Res.Soc.Jap.Sugar Refin.Technol.* – 2002. – No 50. – P. 49–52.

47. Hetherton C. L. A multi-residue screening method for the determination of 73 pesticides and metabolites in fruits and vegetables using high-performance liquid chromatography / Hetherton C. L., Sykes M. D., Fussel R. J. // *Tandem massspectrometry. Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2004. – V. 18, No 20. – P. 2443–2450.

48. Greve P. A. Analytical Methods for Residues of Pesticides in Foodstuffs / Greve P. A. – Netherlands: Government Publishing Office, The Hague. – 1988. – Part I., 5 th edition. – P. 5–12.

49. Скрипник М. М. Препаративное выделение хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов и диоксинов из экстрактов биоты для определения методом газовой хромаографии, масс-спектрометрии / Скрипник М. М., Миколькин М.В // *Методы и объекты химического анализа.* – 2006. – Т.1, № 2. – С. 152–158.

50. Stajnbaher D. Multi-residuemethod for determination of 90 pesticides in fruits and vegetables using solidphase extraction and gas chromatography –

mass spectrometry / Stajnbaher D., Zupancic – Kralj L. // J. Chromatogr. A. – 2003. – V.1015, No 2. – P. 185–198.

51. Moreira V.J. Fast screening determination of some ubiquitous pesticides with SPME in water sampler / Vaz Jorge Moreira, Komatsu Emu // Anal.Lett. – 2004. – V.37, No 7, – P. 1427–1436.

52. Schellin M. Determination of organophosphorus pesticides using membrane – assisted solvent extraction combined with large volume injection gas chromatography – mass spectrometric detection / Schellin M., Hauser B., Popp P. // J. Chromatogr. A. – 2004. – Vol 1040, No 2. – P. 251–258.

53. A. Francesco. Analysis of organophosphorus pesticides by gas chromatography – mass spectrometry with negative chemical ionization: a study on the ionization conditions / A. Francesco, C. Stella, L. Donatella // Anal.chem.acte. – 2002. – V.461, No 1. – P. 97–108.

54. Aguera A. One year routine application of a new method based on liquid chromatography-tandem mass-spectrometry to the analysis of 16 multiclass pesticides in vegetable samples / Aguera A., Lopez S., Fernandez-Alba A. R. // J. Chromatogr. A. – 2004. – V.1045, No.2. – P. 125–135.

55. R. M. Vineenzo Determination of organophosphorus pesticides residues in human tissues by capillary gas chromatography – negative chemical ionization mass spectrometry analysis/ R. M. Vineenzo, C. Luigi. // J. Chromatogr. B. – 2002. – V.780, No 2. – P. 431–441.

56. Bottomley P. Multi-residue determination of organochlorine, organophosphorus and synthetic pyrethroid pesticides in grain by gas-liquid and high-performance liquid chromatography / Bottomley P., Baker P. G. //Analyst. – 1984. – V.9. – P. 85–90.

57. Pesticide Analytical Manual. – Washington, D.C., USA: Food and Drug Administration.– 2011. – V. I. – P. 232.

58. R. Repetto Pesticides and the immune system: the public health risks / R. Repetto, S. S. Baliga // World resources institute. – 1996. – 109 p.

59. Pesticide Residues Monitoring in Sweden. – Sweden: Vår Föda., 1986. – Suppl.2. 38. – P. 79–136.

60. Cohort mortality and nested case-control study of lung cancer among structural pest control workers in Florida / [A. C. Pesatori, J. M. Sontag, J. H. Lubin, D. Consonni, A. Blair] – Florida, USA: Cancer causes and control.– 1994. – V.5. – P. 310–318.

61. S. Hardersen The Effects of Carbaryl Exposure of the Penultimate Larval Instars of *Xathocnemis Zealandica* on Emergence and Fluctuating Asymmetry / S. Hardersen, S. D. Wratten – Conterbury, New Zealand // *Eco-toxicology*, 1998 – V.7. – P. 297–304.
62. S. Shukla Assessment of Groundwater Vulnerability to Pesticide Contamination in Albemarle and Louisa Counties/ Shukla Sanjay. – J. Virginia Eco. Safety. – 1995. – P. 14–17.
63. Maybury B. R. Laboratory Manual for Pesticide Residues Analysis in Agricultural Products / Maybury B. R. // Food Production and Inspection Branch, Agriculture. – 1984. – 250 p.
64. Chemistry Laboratory Guidebook, Food Safety and Inspection Service, Science Program. – Washington, D.C., USA: United States Department of Agriculture., 2010. – Section 5., – P. 18–25.
65. Мельников Н. Н. К вопросу о загрязнении почвы хлорорганическими соединениями / Мельников Н. Н. // *Агротехника : ежегодник* – М. : Наука, 1996. – Вып. 10. – С. 72–74.
66. Мельничук С. Д. Склади непридатних пестицидів – потенційне джерело забруднення продуктів харчування тваринного походження / [С. Д. Мельничук, В. Й. Лоханська, Ю. С. Баранов та ін.] / – К. : Науковий вісник НАУ – 2006. – № 102. – С. 217–223.
67. Геник Я. В. Еколого-біологічні основи відновлення ландшафтів, порушених звалищами та полігонами твердих побутових відходів / Я. В. Геник // *Науковий вісник НЛТУ України*, 2009. – Вип 19.2. С. 28–33.
68. Геник Я. В. Фітомеліорація та рекультивация як складники сталого розвитку територій / Я. В. Геник // *Вісник Національного лісотехнічного університету України*. – 2009 – № 1. – С. 8–12.
69. Юрченко А. І. Проблеми та засоби знешкодження залишків пестицидів на території складів агрохімікатів / А.І. Юрченко, А.І. Бреславець // *Збірник наукових праць Українського науково-дослідного інституту екологічних проблем*. – 2009. Режим доступу до матеріалу: <http://www.nbu.gov.ua/portal/natural/Ponp/2009/index.html>
70. Заиченко А. И. Унифицированные правила отбора проб сельскохозяйственной продукции продуктов питания и объектов окружающей среды для определения микроколичеств пестицидов / А. И. Заиченко – М. : Норматив, 1980. – 46 с.

71. Manual of Pesticide Residue Analysis. Section Individual Pesticide Residue Analytical Methods // Deutsche Forschungsgemeinschaft. – 1987. – V. I. – P. 159.

72. Макаrchук Я. В. Определение остаточных количеств некоторых пестицидов в объектах окружающей среды методом ВЭЖХ/ Макаrchук Я. В. // ЭКОАНАЛИТИКА. – 2003. – С. 89.

73. Днепроvский А. С. Теоретические основы органической химии/ А. С. Днепроvский, Т. Н. Темникова – Л. : Химия, 1979. – 519 с.

74. Мага І.М. Визначення диметоату методом тонкошарової хроматографії / І.М. Мага, Б.М. Шагра – Ужгород : Хімія. – 2010. – С. 130–134.

75. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций / Беккер Г. пер. с немецкого д. х. н. В. П. Потапова. – М. : Мир, 1977. – 658 с.

76. Alan E. Comyns Encyclopedic dictionary of named processes in chemical technology / Alan E. Comyns – London, GB : Taylor & Francis Group, 2007. – 422 p.

77. FAO/WHO Pesticide residues in food – 1996 evaluations. Part II – Toxicological., Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues. – Geneva: World Health Organization, 1997. – 226 p.

78. Хадсон Р. Структуры и механизм реакций фосфорорганических соединений / Р. Хадсон – М. : Мир, 1967. – 358 с.

79. Картмелл Э. Валентность и строение молекул / Э. Картмелл, Г. Фоулс – М. : Химия, 1979. – 258 с.

80. Crystal structure of bis (0,0-neopentylene dithiophosphato) nikel (II) Ni [S₂POCMe₂CH₂ChMeO]₂ / [Bingham A. L., Drake J. E., Saraswatt K., and other] // Journal of chemical Crystallography, 2006. – V.2, No. 12. – P. 320–326.

81. Crystal and molecular structure of μ-oxobis [bis (dipropyldithiophosphato) oxomolybdenum (V)] / [Ratnani R., Bohra R., Srivastava G., Mahrorta R. C.] // Journal of Crystallographic and Spectroscopic Reseach, 1990. – V.20, No.6. – P. 541–544.

82. Беляков П. А. Моделирование спектров ЯМР и тнесение сигналов с помощью расчетов методом DFT/GIAO в режиме реального времени / П. А. Беляков, В. П. Анаников – М. : Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 5. – С. 765–771.

83. Кинетические, спектральные и квантово-химические исследования термических превращений перфторолефинов / [Ю. А. Колбанский, Ю. А. Борисов, Б. Ц. Гаррет и др.] – // Рос.хим. ж., 2003. – т. XLVII, № 2. – С. 3–12.

84. Гунько В. М. Квантово-химический анализ адсорбции и механизмов химических реакций на поверхности твердых тел / Гунько В. М. – К : Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2010. – Т. 1, № 1, – С. 5–18.

85. Ранський А.П. Повний лужний гідроліз некондиційного пестицидного препарату диметоат з отриманням екологічно безпечних продуктів/ А.П. Ранський, Р.В. Петрук // Вісник НАУ. – 2012. – №1. – С. 258–265.

86. Васюкова Г. Т. Екологія : підручник / Г. Т. Васюкова, О.І.Ярошева. – К. : Кондор, 2009. – 524 с.

87. Кавецький В. М. Екотоксична властивість пестицидів як функція фізико-хімічної будови їх молекул / В. М. Кавецький, Л. С. Крук, Л. І. Бублик // Агроекологія і біотехнологія– К. : УААН –1998. – В. 2. – С. 85–91.

88. Вплив технологій вирощування зернових культур на швидкість деструкції Базаграну в ґрунті в умовах Лісостепу / [В. М. Кавецький, Л. І. Моклячук, Л. Е. Піскунова, С. М. Каленська] // – К. : УААН. 2000. – Вип. 3. – С. 72–76.

89 . Каленська С. М. Трансформація пестицидів в агро-ценозах залежно від їх структурно-функціональної організації / С. М. Каленська, В. М. Кавецький, Л. Е. Піскунова // Збірник наукових праць Подільської Державної Аграрно-технічної академії– Кам'янець-Подільський : ПДАТУ. – 2001. – Вип. 9. – С. 171–177.

90. Гончаров А. И. Химическая технология, ч. 1. / А. И. Гончаров И. П. Середа – К. : Вища школа, 1979. – 288 с.

91. К вопросу об использовании фитотехнологий для ремедиации почв, загрязненных пестицидами / [Захарченко М. А., Рыжкова М. Н., Рыжкова И. А. и др.] // Коммунальное хозяйство городов. 2012. – Вып. 93. – С. 388–392.

92. Бурда Р. І. Мінливість популяцій галофільно-псамофільних видів *Gypsophila L.* в техногенних екотопах / Р. І. Бурда, В. М. Остапка, В. К. Тохтар – Донецьк: Б.В., 1997. – С. 34–39.

93. Патент № 11717 Україна, МПК6 А01В 79/00 Спосіб фіто закріплення поверхні хвостосховищ / А. Ю. Мазур, В. В. Кучерявський, В. М. Савонько ; заявник і власник патенту Криворізький ботанічний сад НАН України. – № u200504752; заяв. 20.05.2005 ; опубл. 16.01.2006, Бюл. № 1.

94. Волошин М. Д. Дослідження ефективності очищення забруднених ґрунтів за допомогою рослин / М. Д. Волошин, О. Г. Левицька // Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2011 – № 59 – С. 71–76.

95. Харкота А. И. Перспективные фитомелиоранты для рекультивации техногенных земель / Харкота А. И // Информационный листок Донецкого ДЦНТИ. –1992. – С. 89–92.

96. Землеробство з основами ґрунтознавства і агрохімії : підручник / Гудзь В. П., Лісовал А. П., Андрієнко В. О., Рибак М. Ф.; – 2-е вид., перевір. і доп. під ред. В. П. Гудзя. – К. : Центр учбової літератури. 2007. – 408 с.

97. Патент № 29767 Україна, МПК6 А01В 79/02 Спосіб рекультивції ґрунтів, забруднених нафтою та відходами бурового виробництва / Власюк Ф. С., Мамін Г.І., Стецків М. В. ; заявник і власник патенту Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського УААН. – № 97062621; заяв. 04.06.1997 ; опубл. 15.11.2000, Бюл. № 6. – 5 с.

98. Патент № 48142 Україна, МПК9 В09В 3/00 Спосіб рекультивції забруднених територій / Маланчук З. Р., Рокочинський А. М., Жомилюк Р. В., Громаченко С. Ю. ; заявник і власник патенту НУВГП. – № u200909017 ; заяв. 31.08.2009 ; опубл. 10.03.2010, Бюл. № 5. – 2 с.

99. Патент № 2356931 Россия, МПК9 С09К 17/00 Сорбент-мелиорант для инактивации тяжелых металлов в почве / Щедрин, В.Н., Васильев С. М., Степанова Т. Г., Субботина М. А. ; заявитель и владелец патента ФГНУ «Российский научно-исследовательский институт проблем мелиорации». – № 2007130652/12 ; заяв. 10.08.2007 ; опубл. 10.08.2007. – 4 с.

100. Nixson A. C. Soil microorganisms: your underground assistant / Adam C. Nixson, Jerome B. Weber, Fred H. Yelverton, Wei Shi // GCM, 2007. – P. 84–90. Режим доступу до матеріалу http://www.pinnacleturf.net/triterra/GCMArticleDEC2007_microorganisms.pdf

101. Патент № 40471 Україна, МПК9 А01В 79/00 Спосіб фіторекультивуації відвалів вугільних шахт з використанням *Gypsophila scorzonifolia* ser. / Глухов О. З., Харкота Г. І., Агурова І. В. та ін. ; заявник і власник патенту Донецький ботанічний сад НАН України. – № u200813053 ; заяв. 10.11.2008 ; опубл. 10.04.2009, Бюл. № 7. – 16 с.
102. Использование микроорганизмов-деструкторов для биоремедиации почв, загрязненных фосфорорганическими соединениями / Г. А. Жариков, В. В. Капранов, Н. И. Киселева и др. – // Вестник защиты растений. – 2007 – № 3 – С. 68–69.
103. Ремедиация загрязненных органофосфонатами почв с помощью микробных биопрепаратов / [Свиридов В. А., Ермаков И. Т., Шушкова Т. В., Леонтьевский А. А.] // Наука и образования для целей биобезопасности. – 2008. – № 5 – С. 108–109.
104. Оценка фитопатогенных свойств микроорганизмов-деструкторов фосфорорганических соединений / [Василькова М. В., Пылаева Г. И., Синцов К. Н., Злобин А. А.] // Наука и образования для целей биобезопасности. – 2008 – № 5 – С. 23–24.
105. Патент № 16380 Україна, МПК9 Е02В 11/00 Спосіб рекультивуації засоленних земель з високим вмістом органічних речовин / В. С. Дронь ; заявник і власник патенту В. С. Дронь – № u200512525 ; заяв. 26.12.2005 ; опубл. 15.08.2006, Бюл. № 8. – 1 с.
106. Хоп'як Н. А. Токсико-гігієнічна і екологічна оцінка комплексного екологічного сорбенту глауконіліту, модифікованого активним комплексом «Поліком» – біореагентом культури *Pseudomonas species-17* / Н. А. Хоп'як // *Environment Health*. – 2011. – № 3. – С. 48–53.
107. Банник Г. И. Основы технической мелиорации грунтов / Г. И. Банник – К. : Вища шк., 1972. – С. 81–105.
108. Бессонова Е. А. Экономическая оценка различных видов биологической рекультивации нарушенных земель / Бессонова Е. А. // *Вестник ОРЕЛГАУ*. – 2011. – С. 97–100.
109. Анспок П. И. Микроудобрения : справочник / П. И. Анспок. – 2-е изд., перер. и доп. – Л. : Агропромиздат, 1990. – 272 с.
110. Микроэлементы в окружающей среде / под ред. П. А. Власюка. – К. : Наукова думка, 1980. – 57 с.
111. Driver J. Struvite - its role in phosphorus recovery and recycling / J. Driver, W. Schipper // *CEEP: SCOPE Newsletter*. 2005. – n. 57 – P. 1–13. Режим доступу до матеріалу: www.ceep-phosphates.org

112. Shujun Zhang. Repeated use of $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ residues for ammonium removal by acid dipping: Environmental Engineering Institute / Shujun Zhang, Chonghua Yao, Xiaoxi Feng, Min Yang. – Shanghai : China, – 2004, V.170, Issue 1. – P. 27–32.

113. Хареба О. В. Вплив комплексного мікродобрива «міком» на врожайність та якість огірка за вирощування в плівкових теплицях / Хареба О. В. // Наукові доповіді НУБіП України. – К. : НУБіП. – 2011. – Вип. 2. – С. 124–130.

114. Добролюбский О. К. Микроэлементный состав почв юга Украины / О. К. Добролюбский, Д. Р. Кривокапин // Микроэлементы в окружающей среде – К. : Наук. думка. – 1980. – С. 52–54.

115. Mortvedt J. J. Needs for controlled availability micronutrient fertilizers / Mortvedt J. J. // J. Fertilizer Research. – 1994. – V. 38., No 3. – P. 213–221.

116. Spikes H. The history and mechanisms of ZDDP / Spikes H. // Tribology letters, 2004. – V.17, No.3. – P. 469–489.

117. Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / Кулиев А. М. – Л. : Химия, 1985 – С. 45.

118. Synthesis of new polyfunctional additives of lubrication oils / Kirichenko G. N., Glazunova V. I., Desyatkin A. A. – M: Russian Journal of Applied Chemistry, 2009. – V.82, No.1. – P. 94–97.

119. A new dithiophosphate additive for lubricating oils / [V. P. Evstafev, E. A. Kononova, A. K. Levin, G.L. Trofimova] – M : Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2001. – V.37., No.6. – P. 427–431.

120. Бакунин В. Н. Высокоэффективные модификаторы трения на основе наноразмерных материалов / В. Н. Бакунин, Г. Н. Кузьмина, О. П. Паренаго – М. : Наука, 2009 – Режим доступа до матеріалу: www.tribo.ru – 12.40.2009.

121. Graham J. F. Topography and nanomechanical properties of tribochemical films derived from zinc dialkyl an diaryl dithiophosphates / J. F. Graham, C. McCague, P. R. Norton // Tribology letters. – 1999. – No.6. – P. 149–157.

122. Ранський А. П. Дослідження присадних матеріалів на основі триалогенпохідних карбонових кислот в оливі I-40A / А. П. Ранський, О. А. Гордієнко // Проблеми трибології. – 2012.– № 1 – С. 55–61.

123. Композиційні матеріали на основі тіоамідів та їх комплексних сполук. Синтез Дослідження. Використання. / [Ранський А. П.,

Бойченко С. В., Гордієнко О. А., Діденко Н. О. Волошинець В. А.] – Вінниця: ВНТУ. – 2012. – 327с.

124. Кузьменко А. Г. Контакт, трение и износ смазанных поверхностей: Монография / А. Г. Кузьменко, А. В. Дыха. – Хмельницкий: ХНУ, 2007. – 344с.

125. Мельников Н. Н. К вопросу сравнительной экотоксичности некоторых фунгицидов / Мельников Н. Н. – М. : Агрехимия, 1997, – № 6. – С. 65–66.

126. Мельников Н. Н. Сравнительная экотоксикологическая опасность некоторых инсектицидов – производных фосфорных кислот, карбаминовой кислоты и синтетических пиретроидов / Мельников Н. Н., Белан С. Р. – М. : Агрехимия, 1997. – № 1. – С. 70–72.

127. Обґрунтування методів оцінки та прогнозування ризику впливів шкідливих речовин при забрудненні атмосфери промислових міст: Автореф. дис. канд. техн. наук: 21.06.01 / Г. В. Звягінцева; Донец. нац. ун-т. – Донецьк, 2006. – 21 с.

128. Лисиченко Г. В. Природний техногенний та екологічний ризику: аналіз, оцінка, управління: монографія / Г. В. Лисиченко, Ю. Л. Забулонов, Г. А. Хміль; Ін-т геохімії навколиш. середовища НАН України. – К. : Наук. думка, 2008. – 543 с.

129. Directive on the approximation of laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances: coll. of reg.doc. Directive 67/548/EEC L196 European Union laws, 1967. – P. 1–98.

130. У Полтавській області на узбіччі автошляху Київ – Харків знайдені отрутохімікати відходів [Електронний ресурс] / Центр пропаганди ГУ МНС у Полтавській області Режим доступу до матеріалу: <http://www.mns.gov.ua/news/3278.html>.

131. Білей П. В. Аналіз використання джерел теплової енергії в процесах сушіння деревини / П. В. Білей, Б. І. Приставський // Науковий вісник НЛТУ України. – 2011. – Вип. 21.7. – С. 86–89.

132. Бойчик І. М. Економіка підприємства / Бойчик І. М. – К. : Атака, 2008. – 480 с.

Наукове видання

**Петрук Роман Васильович
Ранський Анатолій Петрович
Петрук Василь Григорович**

**КОМПЛЕКСНА ПЕРЕРОБКА
ФОСФОРВМІСНИХ ПЕСТИЦИДІВ
ДО ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ПРОДУКТІВ
ТА РЕКУЛЬТИВАЦІЯ ЗАБРУДНЕНИХ ҐРУНТІВ**

Монографія

Редактор С. Малішевська

Оригінал-макет підготовлений Р. Петруком

Підписано до друку 9.10.2014 р.
Формат 29,7×42¼. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman.
Друк різнографічний. Ум. др. арк. 7,85
Наклад 300 (1-й запуск 1–75) прим. Зам № В2014–47

Вінницький національний технічний університет,
КІВЦ ВНТУ,
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ВНТУ, ГНК, к. 114.
Тел. (0432) 59-85-32.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.

Віддруковано ФОП Барановська Т. П.
21021, м. Вінниця, вул. Пори́ка, 7.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 4377 від 31.07.2012 р.