

РЕСУРСНИЙ ПОТЕНЦІАЛ НЕПРИДАТНИХ ПЕСТИЦИДІВ

¹Вінницький національний технічний університет

В Україні накопичена значна кількість непридатних пестицидів, під час утилізації яких необхідно враховувати можливість вилучення з них корисних складових. При цьому, статистичні дані щодо обсягів утворення непридатних пестицидів є фрагментарними і неповними. Загальний обсяг пестицидів, які використовуються в Україні, можна приблизно оцінити у 105 тис. т/рік: гербіциди — 60 тис. т/рік, фунгіциди — 17 тис. т/рік, інсектициди — 10 тис. т/рік, інші — 18 тис. т/рік. Серед пестицидів, які використовуються в Україні, найбільша частка припадає на препарати на основі діючої речовини ацетохлору (13% серед усіх діючих речовин). Авторами оцінено, що близько 4—5 тонн пестицидів потрапляє у відходи. До цього, деяка невідома кількість непридатних пестицидів утворюється у домогосподарствах. У статті проаналізовані два основних напрямки отримання ресурсів з непридатних пестицидів: отримання корисного продукту шляхом хімічних/фізико-хімічних перетворень; використання продуктів спалювання пестицидів. Хімічні перетворення з використанням методів активного окиснення, фотолізу тощо дозволяють отримати цінні хімічні продукти, наприклад: ціанурову кислоту (з азотвмісних пестицидів), розчинники (ацетон, спирт етиловий, етилацетат, спирт ізопропіловий), хімічну сировину для виробництва добрив (з фосфатвмісних пестицидів). Деякі непридатні пестициди можуть бути використані як стимулятори росту рослин. Продукти хімічного розкладання ацетохлору, диметаклору, пропізохлору та інших подібних пестицидів можуть мати подальше застосування, наприклад, для отримання спиртів. Проте використання хімічних методів для утилізації пестицидів потребує можливості точної ідентифікації непридатних пестицидів. Ті пестициди, які накопичені за минулі роки, фактично неможливо ідентифікувати і сьогодні єдиним методом їхньої утилізації є спалювання. При цьому утворюється зола, яка може бути використана для дорожнього будівництва або як наповнювач для фундаментів. Цей метод є простішим, доступнішим і немає вимог щодо розділення пестицидів.

Ключові слова: непридатні пестициди, утилізація, ресурси, хімічне перетворення, спалювання.

Вступ

Пестициди мають широке застосування у всьому світі для боротьби зі шкідниками. Середньосвітове застосування пестицидів постійно зростає і наразі становить 2,66 кг/га [1], причому в країнах Азії цей показник ще вищий — 3,69 кг/га [2], це особливо контрастує з такими країнами, як Китай (13,07 кг/га) чи Японія (11,76 кг/га) [3]. Хоча Україна є провідним сільськогосподарським виробником Європи і має дуже велику посівну площу, обсяги застосування пестицидів в ній одні з найнижчих — близько 2 кг/га [4] — менше ніж в середньому по світу.

Більшість пестицидів, які застосовуються в Україні, імпортуються. Основними виробниками є Китай — 42 %, Швейцарія — 8 %, Німеччина — 7 %, пестициди українського виробництва складають 12 % [4].

Звичайно, головною проблемою, яка зумовлює необхідність утилізації пестицидів, є їхній екологічний вплив. Згідно з даними [5] у річках України виявлені сліди таких пестицидів: антрацен, атразин, алахлор, дихлордифенілтрихлорметилметан (ДДТ), дихлофос, тетрахлорметан (чотирихлористий вуглець), трихлорметан (хлороформ), флуорантен, нонилфеноли (4-нонилфенол), дикофол, циперметрин, цибутрин, гептахлор, гептахлорепоксид, ендосульфат, хлорпірифос. Також у ґрунтах обстежених сільськогосподарських угідь виявлені: гексахлорциклогексан, ДДТ, 2,4-Д — 2,4-дихлорфеноксіоцтова кислота, дихлордифенілетилен.

До того ж, значна кількість залишкових, непридатних (через втрату корисних властивостей, закінчення терміну придатності, втрату маркування чи змішування) пестицидів накопичена на скла-

дах по всій Україні. Їхні обсяги не зменшуються, оскільки утилізація пестицидів залишається складною проблемою, оскільки в Україні відсутні відповідні потужності і Україна змушена вивозити непридатні пестициди для знищення за кордоном. Відповідно до офіційних даних, в Україні накопичено до 20 тис. т непридатних пестицидів, зокрема найбільше у Вінницькій області — 2778,6 т [5]. Проте облік непридатних пестицидів не ведеться належним чином, інформація з різних джерел сильно відрізняється, великі обсяги зберігаються на територіях неіснуючих/збанкрутілих підприємств, статистика щодо яких не ведеться. Тому, з високою ймовірністю, обсяг накопичених непридатних пестицидів є значно більшим.

Абсолютна більшість наукових досліджень в цій галузі зосереджена на знищенні або деградації пестицидів [6], а не отриманні цінних речовин/ресурсів. Водночас перехід до принципів ресурсозбереження та циркулярної економіки потребує максимально повного вилучення потенційних ресурсів з відходів. Тому *метою роботи* є дослідження можливостей отримання ресурсів із непридатних пестицидів та оцінювання їхнього обсягу в Україні.

Результати досліджень

Оцінка кількості пестицидів та їхніх відходів, наявних в Україні

У 2020 році, за офіційними даними, тільки державними організаціями використано 43,8 тис. т пестицидів: інсектицидів — 4,7 тис. т, фунгіцидів — 9,2 тис. т, гербіцидів — 25,1 тис. т, протруйників

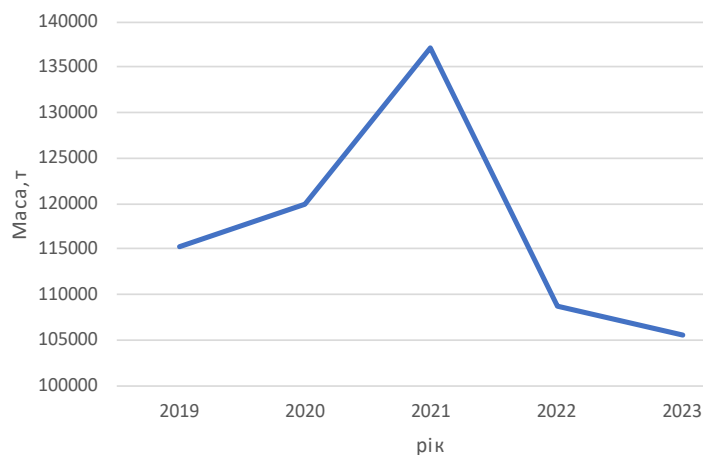


Рис. 1. Маса пестицидів на ринку України

ся в Україні, можна оцінити у 105 тис. т/рік (виробництво + імпорт — експорт). З урахуванням структури виробництва (гербіциди — 21,3 %, фунгіциди — 9,7 %, інсектициди — 6,7 % [7]), у цю кількість входять: гербіциди — 60 тис. т/рік, фунгіциди — 17 тис. т/рік, інсектициди — 10 тис. т/рік, інші — 18 тис. т/рік).

Деяка частина з цієї кількості не використовується з різних причин і поповнює накопичені запаси залишкових непридатних пестицидів (ймовірно, більше 20 тис. т, як показано вище). Офіційні дані щодо утворення непридатних пестицидів у 2021 році і пізніше відсутні. У 2019—2020 рр., згідно з [9] утворилось відповідно 4,1 і 5,4 тонн непридатних пестицидів, що складає лише 0,01 % від кількості пестицидів [10], які щорічно використовуються в Україні державними організаціями. До того ж, деяка невідома кількість непридатних пестицидів утворюється у домогосподарствах. Хоча ця кількість може бути навіть більшою за вищенаведені офіційні дані, порте через відсутність роздільного збирання відходів ці непридатні пестициди збираються разом з іншими побутовими відходами і їхній ресурсний потенціал втрачається. Таким чином, можна оцінити утворення непридатних пестицидів у 2021—2023 рр. в межах близько 4 т/рік. Це той обсяг, в якому є певний ресурсний потенціал.

Серед пестицидів, які використовуються в Україні, найбільша частка припадає на препарати на основі діючої речовини ацетохлору (13 % серед усіх діючих речовин). Також поширеними активними речовинами є: у гербіцидах — нікосульфурон, хізалофоп-П-етил, фенмедифам, гліфосат та його солі, дикамба та її солі, дикват, етофумезат, трибенурон-метил; у фунгіцидах — металаксил, азоксистробін, дифеноконазол, карбендазим, манкоцеб, пропіконазол, тебуконазол, тирам, тіабендазол, флутріафол, ципроконазол; у інсектицидах — альфа-циперметрин, ацетаміпрід, диметоат,

імідаклоприд, клотіанідин, лямбда-цигалотрин, тіаметоксам, фосфід алюмінію, хлорпірифос, циперметрин. Двадцять діючих речовин, які найбільше (за масою) застосовуються у складі пестицидів в Україні подані у табл. 1. На них припадає 70 % всіх пестицидів (рис. 2). Саме їх найдоцільніше аналізувати з погляду потенційного отримання ресурсів.

Таблиця 1

Застосування пестицидів (за діючою речовиною) в Україні, 2023 р. [11]

№	Назва діючої речовини	Обсяг внесених пестицидів (у діючій речовині), т
1	ацетохлор	2533
2	гліфосату калійна сіль	1581
3	пропізохлор	1368
4	гліфосату ізопропіламінна сіль	1344
5	s-метолахлор	869
6	прометрин	857
7	тербутилазин	659
8	карбендазим	601
9	тебуконазол	586
10	бентазон	473
11	метолахлор	409
12	хлорпірифос	341
13	аклоніфен	336
14	метамітрон	322
15	імідаклоприд	312
16	2,4-дихлорфенокси-оцтової кислоти 2-етилгексилловий ефір	283
17	тіофанат-метил	270
18	хлормекват хлорид	242
19	дикват	239
20	манкоцеб	222

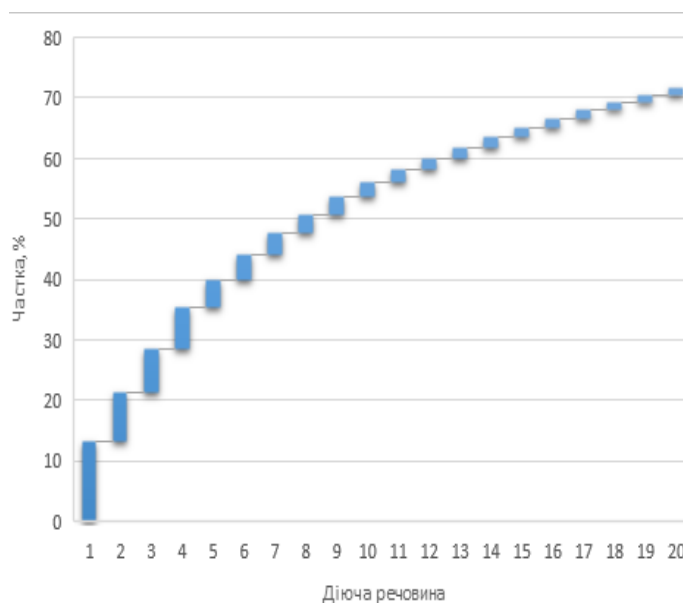


Рис. 2. Частка пестицидів (за діючою речовиною), які застосовуються в Україні. Діюча речовина: 1 — ацетохлор, 2 — гліфосату калійна сіль, 3 — пропізохлор, 4 — гліфосату ізопропіламінна сіль, 5 — s-метолахлор, 6 — прометрин, 7 — тербутилазин, 8 — карбендазим, 9 — тебуконазол, 10 — бентазон, 11 — метолахлор, 12 — хлорпірифос, 13 — аклоніфен, 14 — метамітрон, 15 — імідаклоприд, 16 — 2,4-дихлорфенокси-оцтової кислоти 2-етилгексилловий ефір, 17 — тіофанат-метил, 18 — хлормекват хлорид, 19 — дикват, 20 — манкоцеб

Отримання ресурсів з непридатних пестицидів

Наразі застосовуються такі методи утилізації пестицидів як активне окиснення, зокрема процес Фентона, біологічне розкладання, а також високотемпературне спалювання. Активне окиснення особливо актуальне для очищення біологічно токсичних пестицидів або тих, які біологічно не розкладаються. Цей метод дозволяє обробляти кілька пестицидів разом і може бути пришвидшений за допомогою сонячного, ультрафіолетового або ультразвукового випромінювання [12]. Проте під час застосування цього методу для утилізації хлорвмісних пестицидів утворюються небажані речовини — хлор або гіпохлорит. Процес Фентона забезпечує швидке розкладання органічних і неорганічних пестицидів, тобто може використовуватись для утилізації широкого спектра тих пестицидів, які біологічно розкладаються і тих, які біологічно не розкладаються [12]. Проте в результаті утворюється залишковий осад. Також недотримання вимог процесу може призвести до накопичення іонних частинок або вільних радикалів [13]. Біологічним розкладанням можуть утилізуватись пестициди, які не піддаються обробці хімічними або іншими методами. Застосування цього методу потребує великих площ для обробки та розділення біомаси, забезпечення відповідних умов і постійного живлення бактеріями, а також тривалого часу обробки (дні або тижні). Перешкодою є наявність біологічно стійкої органіки (гумусових речовин або поверхнево-активних речовин) [12].

Отримання ресурсів з непридатних пестицидів можна реалізувати двома шляхами: 1) отримання

корисного продукту шляхом хімічних / фізико-хімічних перетворень; 2) використання продуктів спалювання пестицидів. Відомі способи перетворення пестицидів алахлор, атразин і діурон (у воді) на ціанурову кислоту за допомогою активного окислення [13]. Ціанурова кислота (1,3,5-триазин-2,4,6-триол(CNOH)₃) використовується як стабілізатор для зменшення впливу сонячного світла на дезінфікувальні властивості хлору, дезінфікувальний засіб на водоочисних спорудах, сировина для виробництва пластмас, барвників, антипіренів тощо. Таким чином, азотовмісні пестициди можна розглядати як сировину для виробництва ціанурової кислоти. Щорічне утворення непридатних азотовмісних пестицидів, базуючись на даних табл. 1 (близько 15 тис. т/рік азотовмісних пестицидів на ринку), можна оцінити в 1,5 тонни (за умови, що 0,01 % пестицидів стають непридатними — як показано вище).

Певний ресурсним потенціал також мають неорганічні/металорганічні пестициди. Ці сполуки містять іони важких металів (наприклад, арсен, мідь, ртуть, кадмій або стибій), зв'язані з вуглецем. Процедури детоксикації включають перетворення іонів металів на нерозчинні сполуки, гідроксиди, карбонати або сульфідів. Зазвичай пестициди розчиняють у воді та підвищують pH приблизно до 10 за допомогою гідроксиду натрію та відновлення осаду. У випадку з ртуттю, регулювання pH супроводжується додаванням тіосульфату натрію з утворенням сульфідів ртуті [14].

Додатково у табл. 2 подані можливі напрямки використання хімічної обробки непридатних пестицидів для отримання ресурсів.

Таблиця 2

Потенційні можливості використання найвживаніших пестицидів після хімічної обробки

Діюча речовина	Продукти хімічного розкладання, які можна отримати хімічними методами	Література
ацетохлор	речовини, які містять: алкільні групи ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_3$), аміногрупу ($-\text{NH}_2$), альдегідну групу ($-\text{CH}=\text{O}$)	[15]—[17]
s-метолахлор		[21]—[22]
пропізохлор		
гліфосату калійна сіль	фосфат, метиламін, NH_3 , саркозин, гліцин, гліюксилат	[18]—[20]
гліфосату ізопропіламінна сіль		
прометрин	біурет, аллофанат, NH_3	[23]—[24]
тербутилазин		[25]—[26]
карбендазим	2-метил-аміно-анілін, 2-аміно-бензімідазол, бензімідазол-2-ілкарбамат, 1,2-діамінобензол	[27]—[31]

Варто зазначити, що ацетохлор, пропізохлор, диметахлор, алахлор, бутахлор, претілахлор мають схожу хімічну структуру, а тому і однакові продукти хімічного розкладання. Аналогічно прометрин, атразин, тербутилазин, сімазин, ціаназин та інші триазини мають схожу хімічну структуру і продукти хімічного розкладання.

Під хімічним розкладанням маються на увазі процеси гідролізу, фотолізу, електролізу, окиснення та ін. Умовно до хімічних можна віднести і біорозкладання, оскільки в живій молекулі теж відбуваються аналогічні хімічні реакції, а розщеплення токсикантів відбувається зазвичай за тими ж механізмами.

Загалом реагентні методи переробки пестицидів характеризуються вибірковістю та можливістю отримання специфічних кінцевих продуктів реакції, проте водночас досить великою вартістю робіт в порівнянні з термічними методами. Через високу вартість реагентні методи малоконкурентні і тому вони застосовуються зрідка.

Зазвичай сучасні пестициди випускаються у товарній формі розчину з органічними розчинниками, причому відсоткове співвідношення діючої речовини до розчинника може сягати від 1:2 до 1:100. Тому доцільно вилучати органічні розчинники перед утилізацією пестицидів. Найпоширенішими розчинниками для пестицидів є вода, ацетон, спирт етиловий, етилацетат, спирт ізопропіловий. Після вилучення вони можуть бути використані для виробництва нових пестицидів або за іншим призначенням.

Продукти хімічного розкладання ацетохлору, диметахлору, пропізохлору та інших подібних пестицидів можуть мати подальше застосування, наприклад, для отримання спиртів. Проте більшість кінцевих продуктів хімічних реакцій важко відділяти, що ставить під питання економічну доцільність цього процесу.

Продукти хімічного розкладання солей гліфосату можуть мати подальше використання. Наприклад, фосфати можна використовувати для отримання добрив. Метиламін можна використати у синтезі пестицидів, ліків, барвників, метамфетаміну. Гліцин та саркозин є амінокислотами, які

використовуються в харчовій галузі, проте, під час отримання з пестицидів, для харчових потреб не можуть бути використані. Гліюксилат, як кислота, може мати застосування в хімічній галузі. Формальдегід може бути використаний для виробництва полімерних матеріалів, багатоатомних спиртів тощо.

Прометрин, атразин, тербутилазин, сімазин, ціаназин та інші триазини можуть бути перетворені до біурету, алофанату та інших сполук, які використовуються для хімічних потреб.

З указаних у табл. 2 пестицидів, найскладнішим для хімічної обробки є карбендазим. Це обумовлено його хімічною структурою, яка важко піддається гідролізу, електролізу, фотолізу, окисненню та ін. Продукти його хімічного розкладання є складними органічними молекулами, які мають досить обмежене використання.

Таким чином варто зазначити, що використання хімічних методів для утилізації пестицидів потребує можливості точної ідентифікації непридатних пестицидів (для подальшої хімічної обробки), що часто неможливо, особливо в умовах недосконалої системи управління відходами в Україні та великої кількості накопичених неідентифікованих непридатних пестицидів.

Деякі непридатні пестициди можуть бути використані як стимулятори росту рослин (табл. 3).

Таблиця 3

Можливості використання основних пестицидів як регуляторів росту рослин [32]—[34]

Пестицид	Можливість використання пестициду як регулятора росту рослин	Можливість використання продуктів розпаду як регулятора росту рослин		
Пропізохлор	мінімально впливає на ріст культурних рослин. Сприяє кращому росту культурних рослин непрямым шляхом — шляхом знищення бур'янів	-CH ₂ CH ₃	ні	речовини, що містять групу, можуть бути токсичними
Ацетохлор		-NH ₂	так	у разі перетворення в азотне добриво
S-метолахлор		-CH=O	ні	речовини, що містять цю групу, можуть бути токсичними
		-CH ₃	ні	речовини, що містять цю групу, можуть бути токсичними
Гліфосат та його похідні	неселективний. Знищує практично всі зелені рослини, як культурні, так і бур'яни. Не впливає на генетичний матеріал рослин, стійких до гліфосату	Фосфат	так	добриво
		Метиламін	ні	токсичний
		NH ₃	так	у разі перетворення в азотне добриво
		Гліцин	ні	вже присутній в рослинах в достатній кількості
		Гліюксилат	ні	може бути токсичним для рослин
		Саркозин	так	стимулювання проростання насіння, ріст коренів та пагонів, збільшує біомасу
Прометрин	знищує практично всі зелені рослини — як культурні, так і бур'ян	Біурет	ні	токсичний
		Аллофанат	так	в невеликих концентраціях стимулює ріст
Тербутилазин		NH ₃	так	у разі перетворення в азотне добриво
Карбендазим	впливає на грибки. Не впливає на ріст рослин	2-метил-аміно-анілін	ні	токсичний
		1,2-діамінобензол	ні	токсичний
		бензімідазол-2-ілкарбамат	так	стимулює ріст рослин, посилює процеси обміну речовин.
		2-аміно-бензімідазол	ні	токсичний

Деякі пестициди мають окрім токсичних ефектів на цільову групу шкідників, також і позитивні ефекти на рослини, і тому можуть використовуватися як регулятори росту рослин. Вони можуть впливати на фізіологічні процеси рослин, зокрема прискорювати зростання, завдяки стимулюванню поділу клітин, впливати на розвиток частин рослин, до прикладу, на розвиток кореневої системи, збільшувати розмір плодів чи опадання зав'язі, впливати на фотосинтез та його інтенсивність.

В ґрунті під впливом води, гідролізу чи хімічних речовин пестициди досить швидко розкладаються до менших органічних молекул або до неорганічних, які також мають певні властивості стимуляції росту рослин. Органічні молекули в більшості випадків будуть токсично впливати на рослини, а неорганічні краще засвоюються рослиною та використовуються нею для росту.

Також, у [35] запропоновано переробляти фосфати, отримані в процесі гідролізу, у фосфорвмісні пестициди до подвійних солей 3d-металів з подальшим їхнім використанням як мікродобрив та забезпеченням користі від вторинних продуктів. Утворені фосфати у разі хімічних перетворень (гідроліз) фосфорвмісних пестицидів надалі можна перетворити у подвійні солі загальної формули MeNH_4PO_4 за рівнянням



де Me — метал (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg).

Подвійні солі можна використати як мікродобриво для рослин. Вказані вище методи можуть бути застосовані для вилучення ресурсів з непридатних пестицидів, які можна ідентифікувати і які збираються роздільно. Ті пестициди, які накопичені за минулі роки, фактично неможливо ідентифікувати і сьогодні єдиним методом їхньої утилізації є спалювання. В результаті цього процесу відбувається знищення/детоксифікація пестицидів. Проте при цьому також утворюється зола та інші продукти спалювання, які теоретично можуть містити корисні ресурси.

Відомо [36], що у разі спалювання залишається близько 25 % початкової маси пестицидів. Тобто, спалювання 20 тис. т накопичених непридатних пестицидів згенерує близько 5 тис. т золи. Хоча ця зола містить солі та оксиди лужних і важких металів, вона потенційно може бути використана для дорожнього будівництва або як наповнювач для фундаментів, хоча подібне застосування в Україні ще потребує стандартизації на законодавчому рівні.

З урахуванням вищезазначеного, на рис. 3 показано матеріальний баланс ресурсів у непридатних пестицидах.

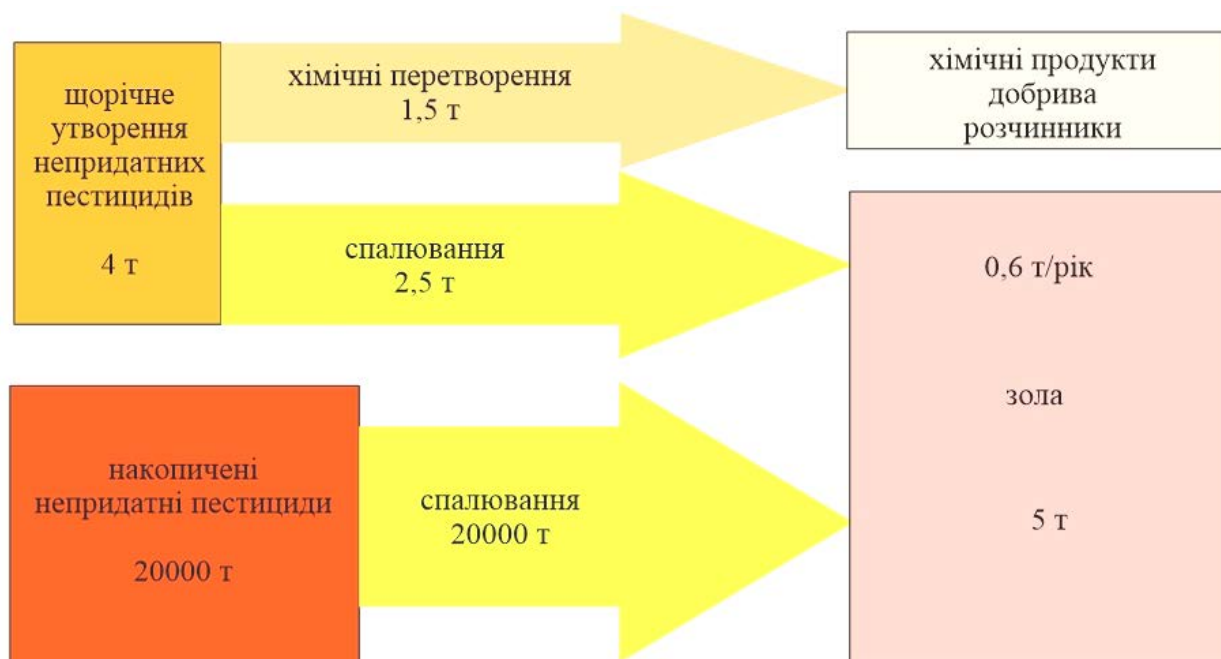


Рис. 3. Матеріальний баланс ресурсів у непридатних пестицидах

Висновки

Непридатні пестициди разом зі значною токсичністю також мають певний ресурсний потенціал. В умовах переходу до циркулярної економіки це зумовлює необхідність переходу від нинішньої практики знищення пестицидів до пошуку шляхів вилучення з них корисних ресурсів. У роботі запропоновано два основних напрями отримання ресурсів з непридатних пестицидів — хімічні перетворення і спалювання. Хімічні перетворення (активне окислення, гідроліз, фотоліз тощо) є селективнішими і дозволяють отримати цінніші ресурси, проте їхнє застосування можливе лише у разі чіткої ідентифікації пестицидів (це досить проблемно за наявної системи управління відходами в Україні). До того ж досить складним може бути розділення отриманих продуктів хімічних реакцій. Водночас спалювання пестицидів, хоча і отримує в результаті малоцінний продукт — золу, є простішим, доступнішим і не вимагає розділення пестицидів. Авторами оцінено обсяги золи, які при цьому можна отримати у 0,6 т/рік (і ще близько 5 т у разі спалювання накопичених

пестицидів). Питання вилучення ресурсів з непридатних пестицидів потребує подальших досліджень з метою точнішої оцінки обсягів цінних компонентів, зокрема, в процесі хімічних перетворень пестицидів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] FAOSTAT pesticides trade dataset. [Electronic resource]. Available: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RT>.
- [2] S. Sabzevari, and J. Hofman, "A worldwide review of currently used pesticides' monitoring in agricultural soils," *Science of the Total Environment*, no. 812, pp. 152344, 2022.
- [3] P. Nayak, and H. Solanki, "Pesticides and Indian agriculture — a review," *International Journal of Research – GRANTHAALAYAH*, no. 9(5), pp. 250-263, 2021.
- [4] І. В. Ткаченко, А. М. Антоненко, В. Г. Бардов, і С. Т. Омельчук, «Порівняльна гігієнічна оцінка та аналіз асортименту і обсягів застосування пестицидів в різних країнах світу», *Медицина науки України*, №17 (4), с. 95-101, 2021.
- [5] Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України, *Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2020 році*. [Електронний ресурс]. Режим доступу: [https://mepr.gov.ua/files/docs/Zvit/2022/Національна %20Доповідь %202020 %20\(2\).pdf](https://mepr.gov.ua/files/docs/Zvit/2022/Національна%20Доповідь%202020%20(2).pdf).
- [6] A. P. Bhat, and P. R. Gogate, "Degradation of nitrogen-containing hazardous compounds using advanced oxidation processes: A review on aliphatic and aromatic amines, dyes, and pesticides," *Journal of Hazardous Materials*, no. 403, pp. 123657, 2021.
- [7] С. В. Станкевич, *Ринок пестицидів України*, моногр. Харків, Україна: вид-во Іванченка І. С., 2020, 175 с.
- [8] *United Nations Comtrade Database*. [Electronic resource]. Available: <https://comtradeplus.un.org/>.
- [9] Державна служба статистики України, *Утворення відходів за класифікаційними угрупованнями державного класифікатора відходів*. [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://www.ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/ns/uv_zaklass/uv_zaklass_19ue.xls.
- [10] В. А. Іщенко, «Оцінка потоків небезпечних побутових відходів в Україні», *Вісник Вінницького політехнічного інституту*, № 4, с. 13-18, 2022. <https://doi.org/10.31649/1997-9266-2022-163-4-13-18>.
- [11] Державна служба статистики України. *Використання добрив і пестицидів під урожай сільськогосподарських культур*. [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://ukrstat.gov.ua/operativ/operativ2018/sg/vmod/arch_vmodsg_u.htm.
- [12] K. Y. Foo, and B. H. Hameed, "Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process," *Journal of hazardous materials*, no. 175(1-3), pp. 1-11, 2010.
- [13] M. H. Pérez, et al., "Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes," *Applied Catalysis B: Environmental*, no. 64(3-4), pp. 272-281, 2006.
- [14] E. Chmielewska, "Commonly Used Disposing Methods for Waste Pesticides," *Current Green Chemistry*, no. 8(2), pp. 94-98, 2021.
- [15] H. Liu, et al., "Characterization of acetochlor degradation and role of microbial communities in biofilters with varied substrate types," *Chemical Engineering Journal*, no. 467, pp. 143417, 2023.
- [16] J. Liu, X. Zhang, J. Xu, J. Qiu, J. Zhu, H. Cao, and J. He, "Anaerobic biodegradation of acetochlor by acclimated sludge and its anaerobic catabolic pathway," *Science of the Total Environment*, 748, pp. 141122, 2020.
- [17] W.-J. Chen, et al., "Current insights into environmental acetochlor toxicity and remediation strategies," *Environmental Geochemistry and Health*, no. 46 (9), pp. 356, 2024.
- [18] A. Ravishankar, J. R. Cumming, and J. E. G. Gallagher, "Mitochondrial metabolism is central for response and resistance of saccharomyces cerevisiae to exposure to a glyphosate-based herbicide," *Environmental Pollution*, no. 262, pp. 114359, 2020.
- [19] N. Swanson, J. Hoy, and S. Seneff, "Evidence that glyphosate is a causative agent in chronic sub-clinical metabolic acidosis and mitochondrial dysfunction. International," *Journal of Human Nutrition and Functional Medicine*, no. 4 (9), pp. 1-21, 2016.
- [20] L. Qi, Y.-M. Dong, H. Chao, P. Zhao, S.-L. Ma, and G. Li, "Glyphosate based-herbicide disrupts energy metabolism and activates inflammatory response through oxidative stress in mice liver," *Chemosphere*, no. 315, pp. 137751, 2023.
- [21] Y. Liu, et al., "Herbicide propisochlor exposure induces intestinal barrier impairment, microbiota dysbiosis and Gut Pyroptosis," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, no. 262, pp. 115154, 2023.
- [22] S.-F. Chen, W.-J. Chen, Y. Huang, M. Wei, and C. Chang, "Insights into the metabolic pathways and biodegradation mechanisms of chloroacetamide herbicides," *Environmental Research*, no. 229, pp. 115918, 2023.
- [23] C. Fujino, et al., "Activation of PXR, CAR and PPAR α by pyrethroid pesticides and the effect of metabolism by rat liver microsomes," *Heliyon*, no. 5 (9), pp. e02466, 2019.
- [24] Y. Liu, et al., "Construction and characterization of a class-specific single-chain variable fragment against pyrethroid metabolites," *Applied Microbiology and Biotechnology*, no. 104, pp. 7345-7354, 2020.
- [25] N. Papadopoulos, E. Gikas, G. Zalidis, and A. Tsarbopoulos, "Simultaneous Determination of Herbicide Terbutylazine and Its Major Hydroxy and Dealkylated Metabolites in Typha latifolia L. Wetland Plant Using SPE and HPLC-DAD," *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, no. 32, pp. 2975-2992, 2009.
- [26] A. F. Hernandez-Jerez, et al., "Scientific opinion on the setting of health-based reference values for metabolites of the active substance terbutylazine," *EFSA Journal*, no. 17 (6), pp. e05712, 2019.
- [27] Q. Ge, et al., "Deposition, dissipation, and minimum effective dosage of the fungicide carbendazim in the pepper-field ecosystem," *Pest Management Science*, no. 76(3), pp. 907-916, 2019.
- [28] Z. Bao, D. Wang, Y. Zhao, T. Luo, G. Yang, and Y. Jin, "Insights into enhanced toxic effects by the binary mixture of Carbendazim and procymidone on hepatic lipid metabolism in mice," *Science of the Total Environment*, no. 882, pp. 163648, 2023.
- [29] K. Goyal, A. Sharma, R. Arya, R. Sharma, G. Gupta, and A. Sharma, "Double edge Sword Behavior of Carbendazim: A Potent Fungicide With Anti-Cancer Therapeutic Properties," *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, no. 18 (1), pp. 38-45, 2018.
- [30] Z. Long, et al., "Characterization of a novel carbendazim-degrading strain Rhodococcus SP. CX-1 revealed by genome and transcriptome analyses," *Science of the Total Environment*, no. 754, pp. 142137, 2021.
- [31] T. Zhou, T. Guo, Y. Wang, F. Wang, and M. Zhang, "Carbendazim: Ecological risks, toxicities, degradation pathways

and potential risks to human health,” *Chemosphere*, no. 314, pp. 137723, 2023.

[32] A. R. Jupp, S. Beijer, G. C. Narain, W. Schipper, and J. C. Slootweg, “Phosphorus recovery and recycling-closing the loop” *Chemical Society Reviews*, no. 50 (1), pp. 87-101, 2021.

[33] S. Zhang, C. Yao, X. Feng, and M. Yang, “Repeated use of $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ residues for ammonium removal by acid dipping,” *Desalination*, no. 170 (1), pp. 27-32, 2004.

[34] О. В. Хареба, «Вплив комплексного мікродобрива «міком» на врожайність та якість огірка за вирощування в плівкових теплицях», *Наукові доповіді НУБіП України*, № 2, с. 124-130, 2011.

[35] Р. В. Петрук, *Наукове обґрунтування оптимальних форм інтегрованого управління екологічною безпекою непридатних пестицидів та пестицидвмісних відходів*, моногр. Вінниця, Україна : ВНТУ, 2023, 247 с. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://press.vntu.edu.ua/index.php/vntu/catalog/book/747>.

[36] *Екологічні аспекти термічного знешкодження непридатних отрутохімікатів*, моногр., В. Г. Петрук, Ред. Вінниця, Україна: Універсум-Вінниця, 2006, 254 с.

Рекомендована кафедрою екології, хімії та технологій захисту довкілля ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 17.01.2025

Іщенко Віталій Анатолійович — канд. техн. наук, доцент, завідувач кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: ischenko.v.a@vntu.edu.ua ;

Петрук Роман Васильович — д-р техн. наук, професор, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: prroma07@gmail.com ;

Тітов Тарас Сергійович — канд. хім. наук, доцент кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: tarastitov88@gmail.com .

Вінницький національний технічний університет, Вінниця

V. A. Ishchenko¹

R. V. Petruk¹

T. S. Titov¹

Resource Potential of Nonserviceable Pesticides

Vinnitsia National Technical University

Ukraine has accumulated a significant amount of nonserviceable pesticides, in the process of their disposal the possibility of extracting valuable resources should be taken into consideration. At the same time, statistical data on the volume of non-serviceable pesticides formation are fragmented and incomplete. The total weight of pesticides used in Ukraine can be estimated at approximately 105 thousands t/year: herbicides — 60 000 t/year, fungicides — 17 000 t/year, insecticides — 10 000 t/year, others — 18 000 t/year. Among the pesticides used in Ukraine, the largest share is accounted for by those based on the active substance acetochlor (13 % of all active substances). The authors estimate that about 4—5 tons of pesticides end up in waste. Besides, some unknown amount of waste pesticides is formed in households. The article analyzes two main ways of resource recovery from waste pesticides: obtaining a useful product through chemical/ physico-chemical transformations; using the products of pesticide incineration. Chemical transformations using active oxidation, photolysis, etc. allow obtaining valuable chemical products, for example, cyanuric acid (from nitrogen-containing pesticides), solvents (acetone, ethyl alcohol, ethyl acetate, isopropyl alcohol), chemical raw materials for the fertilizers production (from phosphate-containing pesticides). Some waste pesticides can be used as plant growth stimulants. The products of chemical decomposition of acetochlor, dimethachlor, propisochlor and other similar pesticides may have further application, for example, for alcohols production. However, the use of chemical methods requires the ability to accurately identify waste pesticides. Those pesticides accumulated over the past years are hardly possible to identify and the only way is the incineration. This method produces ash that can be used for road construction or as a foundation filler. This method is simpler, more affordable, and does not require pesticide separation.

Keywords: waste pesticides, recycling, resources, chemical transformation, incineration.

Ishchenko Vitalii A. — Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: ischenko.v.a@vntu.edu.ua ;

Petruk Roman V. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Professor of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: prroma07@gmail.com ;

Titov Taras S. — Cand. Sc. (Chem.), Associate Professor of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: tarastitov88@gmail.com