

X. РАНГ

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ НА ОСНОВЕ СЛАНЦЕВЫХ СМОЛ

Сообщение II *

О СЕЛЕКТИВНОМ ГЕРБИЦИДНОМ ДЕЙСТВИИ ЭКСТРАКТА СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

В 50-х годах сланцевая смола применялась в качестве гербицида сплошного действия (так называемый гербицид П) перед появлением всходов зонтичных культур [1, 2]. Однако в связи с ликвидацией сланцеперерабатывающего производства в Кохтла-Нымме выпуск указанного гербицидного масла прекратился.

В работе [5] была показана возможность использовать в качестве аналогичного продукта получаемый на комбинате «Кивийли» остаток дистилляции легкого масла туннельных печей. В то же время, как свидетельствует опыт, массовое использование гербицидного масла сплошного действия мало перспективно. В качестве селективного контактного гербицида для уничтожения сорняков после появления всходов зонтичных культур в настоящее время используются нефтяные тракторные керосины [3, 4].

Использование в качестве пестицидов многокомпонентных смесей, каковыми являются масляные препараты, в большинстве случаев экономически целесообразно лишь в том случае, если они представляют собой побочные продукты какого-нибудь основного производственного процесса. Объясняется это тем, что они обладают гораздо меньшей эффективностью, чем органические синтетические препараты.

В настоящей работе исследовалась фитотоксичность побочных масляных продуктов процесса синтеза сульфонола [6] из сланцевой смолы туннельных печей.

В процессе получения сульфонола для алкилирования бензола используется выделенная при 160—260°С фракция сланцевой смолы, рафинированная щелочью и серной кислотой (или хлористым цинком и алюминием, или масляным комплексом последних). Перед алкилированием очищенная фракция экстрагируется диэтиленгликолем [6, 7]. В результате получается рафинат, поступающий на алкилирование бензола, и экстракт, который является побочным продуктом процесса и до сих пор не находит квалифицированного применения.

Характеристика исходного сырья

Получаемая из легкого масла туннельных печей фракция 160—260°, предварительно обработанная 20%-ной щелочью и концентрированной серной кислотой, экстрагировалась диэтиленгликолем в противотоке три раза при температуре 140°. Весовое соотношение диэтиленгликоля и фракции составляло 2:1. Экстракт, содержащийся в диэтиленгликоле

* Сообщение I опубликовано в «Известиях АН Эст. ССР. Серия физ.-матем. и техн. наук», № 2 за 1960 г.

в количестве 4,1—4,8%, отгонялся путем перегонки с водяным паром (экстракт I). Из отработанного диэтиленгликоля, имеющего оранжевый цвет, отгонялась вода, после чего он подвергался вакуумной дистилляции. После окончания отгонки получался кубовый остаток темного цвета (экстракт II).

Таблица 1

Характеристика экстрактов

Показатели	Экстракт	
	I	II *
Удельный вес, d_4^{20}	0,8945	1,022
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4912	1,5502
Содержание серы, %	1,56	0,65
Средний молекулярный вес	159	
Бромное число	49	
Групповой состав, вес. %:		
предельные углеводороды	3,2	
непредельные углеводороды и сернистые соединения	31,4	
нейтральные кислородные, ароматические и сернистые соединения	65,4	

* Экстракт II содержит немного диэтиленгликоля.

В хроматографических фракциях, выделенных ацетоном, содержание карбонильных групп определялось методом оксимирования солянокислым гидроксиламином [9, 10] и содержание гидроксильных групп — методом определения активного водорода по Терентьеву.

В работе А. Аарна и В. Палуоя [9] было показано, что нейтральная часть кислородных соединений сланцевой смолы представлена в основном кетонами и полиалкилфенолами.

На основании данных о содержании карбонильных и гидроксильных групп, а также величины среднего молекулярного веса фракций, вымываемых ацетоном, расчетное содержание соединений типа кетонов составляет приблизительно 65—70% и соединений фенольного типа — приблизительно 25% общего количества нейтральных кислородных соединений экстракта фракции 160—260°. На наличие алкилфенолов в экстрактах указывает также более высокая фитотоксичность хроматографических фракций, вымываемых ацетоном, чем фракций, вымываемых бензолом (ароматические и сернистые соединения). Кроме того известно, что гидроксильные соединения спиртового типа и кетоны имеют низкую фитотоксичность [3].

Определение фитотоксичности экстракта

Фитотоксичность определялась путем ранее описанного лабораторного метода [5] и в полевых условиях на опытных делянках.

При лабораторных определениях индикаторными растениями слу-

При проведении дистилляции с водяным паром было выделено в среднем 76% общего количества растворенного в диэтиленгликоле экстракта. Остаток вакуумной дистилляции составлял соответственно в среднем 24%.

Характеристика полученных экстрактов приведена в табл. 1.

Экстракт I подвергался хроматографированию методом вымывания на силикагеле (табл. 2).

Бромное число отдельных хроматографических фракций определялось методом амперометрического титрования по Дюбуа-Скуугу, сера — по Гроте-Крекелеру и молекулярный вес — криоскопическим методом по Михельсону [8].

Таблица 2

Хроматограмма экстракта I

№ фракции	Растворитель	Вес фракции	Общий вес	Содержание групповых компонентов, %	Удельный вес, d_4^{20}	Показатель преломления, n_D^{20}	Бромное число	C	H	S	100 — (%C + %H + %S)	C/H	Средний молекулярный вес	-OH	=CO
		г												%	
1	Петролейный эфир	1,47	1,47	3,2	0,7912	1,4435	0	85,70	14,30	0,0	0,0	6,05	165		
2	„	1,28			0,8211	1,4615	70			0,0					
3	„	6,33			0,8390	1,4628	72			0,0					
4	„	3,23			0,8768	1,4909	65	86,64	11,22	1,48	0,06	7,72			
5	„	1,68			0,8823	1,5065	39	87,39	10,70	1,89	0,02	8,16	154		
6	„	1,63				1,5042	41			2,08					
7	„	0,14				1,5059									
8	„	0,11	14,40	31,4		1,5199									
9	Бензол	4,92			0,9275	1,5479		87,92	8,44	2,95	0,69	10,4	163		
10	„	7,98			0,9450	1,5521		87,52	8,16	3,30	1,00	10,7			
11	„	2,34			0,9421	1,5432		85,07	8,19	3,37	3,37	10,5			
12	„	0,59	15,83	34,6		1,5512									
13	Ацетон	13,15			0,9066	1,468		78,64	10,85	0,61	9,92		157	2,9	11,6
14	„	1,07	14,22	30,8						2,87				1,9	
		45,92	45,92	100											

жили морковь и редис. При этом оба индикатора произрастали в одном горшке. В силу более продолжительного периода прорастания морковь высевалась на 10—12 дней раньше редиса. Растения освещались люминесцентными лампами по 10 часов в сутки. Температура проращивания составляла 19—22°.

В табл. 3 приведена фитотоксичность экстракта I по отношению к редису (Р) и моркови (М). Для опрыскивания использовалась водная эмульсия экстракта. Эмульгатором служил сланцевый сульфол в количестве 5% на экстракт. (Сам водный раствор сульфолола 1%-ной концентрации не обладает фитотоксичными свойствами.)

В качестве эмульгатора использовался также препарат ОП-7. Эмульгирующая способность его водного раствора равной концентрации была в полтора-два раза ниже (по стабильности эмульсии) эмульгирующей способности сульфолола.

В табл. 4 приведена для сравнения фитотоксичность групповых компонентов экстракта I, определенная на основе минимальной токсичной концентрации, вызывающей гибель индикаторных растений. Конечная оценка проводилась на 20-й день после опрыскиваний. Растения опрыскивались в фазе 2—3-го настоящего листа.

Сравнение данных табл. 3 и 4 показывает, что экстракт имеет более высокую селективную фитотоксичность, чем отдельные его групповые

компоненты. Также и совместное действие групповых компонентов более эффективно, чем отдельно взятых составляющих.

Из табл. 3 видно, что наиболее приемлемой концентрацией в случае опрыскивания моркови является 10%-ная водная эмульсия экстракта. Экстракт II селективной гербициднойностью не обладал.

Полученные результаты были проверены в полевых условиях на делянках площадью около 1 м², заросших в основном следующими сорняками: мокрицей (*Stellaria media*) — 80—85%, марью белой (*Chenopodium album*) — 10—12%, крапивой (*Urtica urens*) — 5—7% и осотом (*Sonchus arvensis*) — 2—3%.

Таблица 3

Фитотоксичность экстракта I, определенная по повреждению растений (в баллах)

Концентрация экстракта в эмульсии, %	День наблюдения									
	1		2		5		10		20	
	Р	М	Р	М	Р	М	Р	М	Р	М
2,5	2	0	2	0	2	0	1	0	1	0
	2	0	2	0	1	0	0,1	0	0,1	0
5	5	0	5	0	5	0	4	0	4	0
	7	0	7	0	5	0	4	0	4	0
10	10	1	10	1	10	1	10	0,1	10	0
	10	0	10	0	10	0	10	0	10	0
20	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	10	9	10	9	10	8	10	7	10	7

Примечание. В числителе — повреждение растений в фазе семядоли, в знаменателе — в фазе 2—3-го настоящего листа.

Таблица 4

Фитотоксичность групповых компонентов экстракта I

Групповой компонент	СК-50		СК-100	
	Р	М	Р	М
Непредельные углеводороды	7,5—10	20—30	24—27	35—40
Ароматические и сернистые соединения	5,0—7,5	15—18	13—15	20—25
Нейтральные кислородные соединения	2,5—5	10—15	5—10	15—20

Примечание. СК-50, СК-100 — минимальная концентрация групповых компонентов в эмульсии, вызывающая гибель 50 и 100% индикаторных растений соответственно.

Для практически полного (87—95%) уничтожения сорняков в период, когда морковь имела 2—3 настоящих листа, оказалось достаточным опрыскивание 10%-ным экстрактом, взятым в количестве 50 мл на 1 м² (см. рисунок). Опыты проводились при средней засоренности делянки. При этом осот полностью не уничтожался. Для полного уничтожения его наземной части необходимо при той же норме расхода увеличить концентрацию эмульсии до 20%, однако такая концентрация в некоторой степени вредила моркови.

При более высокой засоренности (более 1000 сорняков на 1 м²) однократное опрыскивание оказалось малоэффективным. Удовлетворительные результаты были получены при двукратном опрыскивании: первый раз перед всходом моркови 10—20%-ной эмульсией в количестве 50 мл на 1 м² и вторично в фазе 2—3-го настоящего листа тем же количеством 10%-ной эмульсии.



Слева — делянка, однократно опрыскиваемая 10%-ной эмульсией экстракта, на 20-й день после обработки. Справа — неопрыскиваемая контрольная делянка.

Опрыскивание моркови эмульсией экстракта в период семядоли приводило к некоторой задержке ее нормального роста. Однако через 10—20 дней после опрыскивания это явление исчезало и через 30—40 дней ростки догоняли по высоте контрольную морковь на делянке, где была проведена ручная прополка.

В табл. 5 приведены данные полевых испытаний, осуществленных летом 1964 г. в трех повторностях.

Результаты полевых испытаний

Таблица 5

Вариант опыта	Число сорняков перед опрыскиванием, шт/м ²	Число сорняков на 5-й день после опрыскивания		Урожай	
		шт/м ²	%	кг/м ²	% к контролю
Контроль, ручная прополка	670	0		3,6	100
Контроль, сильная засоренность, без прополки	2120			0,4	11,1
Контроль, средняя засоренность, без прополки	830			1,1	30,6
Сильная засоренность, опрыскано дважды	1620	97	6	3,4	94
Средняя засоренность, опрыскано в фазе 2—3-го настоящего листа	565	51	9,2	3,7	103
Опрыскано 1 раз в фазе семядоли	420	32	7,6	3,2	89

Выводы. На базе сланцевой смолы в качестве побочного продукта производства сульфанола можно получить экстракт, обладающий селективным гербицидным действием. Экстракт содержит: предельных углеводов — 3,2, непредельных соединений — 31,4, нейтральных кислородных, ароматических и сернистых соединений — 65,4%.

10%-ную водную эмульсию указанного экстракта можно рекомендовать в качестве селективного гербицида для зонтичных культур. Опрыскивание следует производить перед всходом зонтичных или в фазе 2—3-го настоящего листа из расчета 5 г экстракта на 1 м² при однократном и 10 г/м² при двукратном опрыскивании.

В качестве эмульгатора может быть рекомендован сланцевый сульфенол или детергенты типа ОП.

Автор приносит благодарность заведующему сектором каталитических процессов доктору технических наук С. Файнгольду за предоставление исходных продуктов, использованных в настоящей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сабурова П. В., Тр. Всес. ин-та защиты раст., вып. 5, 155, 1954.
2. Алвела А. И., Тр. Науч.-техн. совещ. по применению сланцевых продуктов для борьбы с вредителями, болезнями и сорняками сельскохозяйственных растений, Таллин, 1956.
3. Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А., Химия гербицидов и регуляторов роста растений, М., 1962.
4. Крафтс А., Химия и природа действия гербицидов, М., 1963.
5. Ранг Х. А., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, № 2, 121 (1960).
6. Файнгольд С. И., Синтетические моющие вещества из сланцевой смолы, Таллин, 1964.
7. Клесмент И. Р., Выделение ароматических углеводородов из легких фракций сланцевой смолы. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Таллин, 1959.
8. Михельсон В. Я., Ж. анал. химии, 9, № 1, 22 (1954).
9. Аарна А. Я., Палуоя В. Т., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Серия А, № 63, 134 (1955).
10. Veibel S., Analytik organischer Verbindungen, Berlin, 1960, стр. 121.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
8/XII 1964

H. RANG

VOIMALUSI PESTITSIIDIDE SAAMISEKS PÕLEVKIVISAADUSTEST

II. Põlevkiviõlist saadud ekstrakti selektiivsest herbitsiidsest toimest

Käesolevas töös on näidatud, et sulfonooli tootmisel põlevkiviõlist on kõrvalproduktina võimalik saada ekstrakti, millel on selektiivsed herbitsiidsed omadused. Nimetatud ekstrakt saadakse leelise ja väävelhappega rafineeritud põlevkiviõli fraktsioonist 160—260° C, ekstraheerides viimast dietüleenglükooliga. Dietüleenglükoolist eraldatakse ekstrakt veeauruga või destilleerimise teel vaakuumis. Ekstrakt sisaldab 3,2% küllastatud süsivesinikke, 31,4% küllastumata ühendeid, 65,4% neutraalseid hapniku- ja väävlühendeid ning aroomaatseid ühendeid.

Nimetatud ekstrakti 10%-lise emulsiooniga võib pritsida sarikõielisi kultuure (porrand) enne tõusmete ilmumist või 2—3 pärislehe faasis, kusjuures 1 m² kohta tuleb kasutada 5—10 g ekstrakti. Emulsiooni kontsentradi valmistamisel on sobivaks emulgaatoriks põlevkivisulfonool või ОП-tüüpi detergendid.

H. RANG

POSSIBILITIES OF OBTAINING PESTICIDES FROM SHALE OIL

II. On the selective herbicidal properties of an extract from shale oil

This paper is a report on a study of the phytotoxicity of an extract from shale oil. The refined shale oil fraction 160—260° C was extracted with diethylene glycol. The extract contained 3.2% of saturated hydrocarbons, 31.4% of unsaturated compounds and 65.4% of neutral oxygen, aromatic and sulfur compounds.

The extract is suggested as a selective weed killer in carrot crops for a pre- and post-emergence treatment. It can be used as an emulsion spray containing 10% of the extract. As emulsifiers, shale oil sulphonol or OP detergents can be used.