

VÕIMALUSI PESTITSIIDIDE SAAMISEKS PÕLEVKIVISAADUSTEST

I. PÕLEVKIVI POOLKOKSISTAMISE UTTETÕRVA KESKMISTE FRAKTSIOONIDE FÜTOTOKSILISUSEST

H. RANG

Põlevkivisaadustest on praegu kasutusel kolm pestitsiidi: karbolineum, immutusõli ja umbrohutõrjeõli.

Karbolineumi toodetakse meil käesoleva sajandi 30-ndatest aastatest alates ja tänaseni on ta jäänud üheks tähtsamaks taimekaitsevahendiks meie vabariigis. Tema kvaliteedi parandamist on viimastel aastatel uuritud Eesti NSV Teaduste Akadeemia Keemia Instituudis [1] ja Kiviõli Põlevkivikeemiakombinaadis. Uurimistulemuste põhjal on preparaadi tappetoimet ja emulgeeruvust parandatud.

Põlevkiviõli on puidu immutamiseks kasutatud juba põlevkivitööstuse alguspäevist peale. Põlevkivitõrva ja fenoolide fungitsiidset toimet on uurinud N. Veiderpass ja P. Kogerman [2], H. Paris jt. [3]. ENSV TA Keemia Instituudis on välja töötatud menetlus naftalüsooli valmistamiseks põlevkivifenoolidest [32]. Põlevkivisaaduste laialdaseks kasutamiseks puidu konserveerimisel on A. Bogdanov [4] uurinud põlevkiviõli fenoolide kaltsiumisoolade antiseptilist toimet. Peale nimetatute on põlevkiviõli fenoolidest valmistatud veel preparaat nr. 125 [5, 6], mis koosneb nitrofenoolide naatriumisooladest.

Viimastel aastatel on põlevkiviõli toorfraktsiooni 200–320°C hakatud kasutama umbrohutõrjeks.

Naftasaadusi kasutatakse herbitsiididena 1940. aastast alates [10]. Nafta fraktsioonid on enamasti üldtoimega umbrohutõrjevahendid; üksikud neist on kasutusel ka selektiivsete herbitsiididena porgandi ja teiste sarikõieliste kultuuride juures [8, 9, 11].

D. W. Bohmont [12] leidis Koloraado põlevkivi tõrva fraktsioonide 20–150°, 150–250° ja 250–350° herbitsiidset toimet uurides, et kõige fütotoksilisem on fraktsioon 250–350°.

Eesti põlevkivi tõrva kasutamise võimalusi herbitsiidina uurib 1950. aastast peale P. Saburova [13, 14]. Tänu sellele tööle on põlevkivi poolkoksistamisel saadava tõrva toorfraktsioon, mille keemispärid on ca 200–300°, leidnud kasutamist üldtoimelise herbitsiidina porgandi ja teiste sarikõieliste kultuuride juures enne nende idude tärkamist. Üldtoimega umbrohutõrjeõli kasutamist antud juhul võimaldab nimetatud sarikõieliste pikk idanemisperiood. Peale selle on Eesti põlevkivi õli kasutatud umbrohutõrjeks ka kartulipõldudel [28, 29].

Kõigi mineraalõlide herbitsiidne toime sõltub nende keemilisest koostisest. Et välja selgitada mineraalõlide herbitsiidse toime mehhanismi, on rida autoreid [8, 9, 15, 16, 17] uurinud puhaste süsivesinike fütotoksilisust. J. R. Havis [15], kes uuris kolmekümne ühe puhta süsivesiniku fütotoksili-

sust, reastas süsivesinike rühmad järgmiselt: aromaatsed > olefiinsed > parafiinsed. C₆-rühma süsivesinikud reastuvad fütotoksilisuse vähenemise suunas järgmiselt: bensool > tsükloheksaan > tsükloheksen > hekseen > heksaan [8]. On leitud, et naftaliini derivaadid on toksilisemad bensooli omadest [8, 17]. Bensooli derivaadid reastuvad fütotoksilisuse suurenemise suunas järgmiselt: bensool < toluool < ksüloolid < trimetüülbensoolid [8].

Eesti põlevkivi tõrva koostis [18–22] erineb Koloraado põlevkivi tõrvast tunduvalt ja on palju komplitseeritum naftade koostisest. Erinevus on tingitud suure hulga hapnikuühendite ja küllastamata süsivesinike sisaldusest.

Mineraalõlide ja puhaste ühendite fütotoksilisuse uurimise senistest tulemustest ei piisa veel põlevkivitõrva herbitsiidse toime lähemaks iseloomustamiseks. Selle küsimuse lahendamiseks on koostatud käesolev artikkel.

On oluline märkida veel, et põlevkivi poolkoksisamisel saadava tõrva keskmiste toorfraktsioonide herbitsiidsemaiks komponentideks on fenoolid. Need võivad tulevikus saada hinnatavaks toormaterjaliks keemiatööstusele [23]. Peale selle on ostarbekohane nimetatud fraktsioonide olefiinseid komponente kasutada detergentide valmistamiseks [24].

Lähtematerjali iseloomustus. Lähtematerjalideks, mille fütotoksilisust uuriti, kasutati käesolevas töös Kohtla Põlevkivitöötlemiskombinaadis toodetavat umbrohutõrjeõli ja Kiviõli Põlevkivikeemiakombinaadi tunnelahjude kergeõli destillatsioonijääki. Nende karakteristikata esitatakse tabelis 1.

Uuritud õlide karakteristikata			Tabel 1	
	Kohtla kombinatsiooni umbrohutõrjeõli	Kiviõli kombinatsiooni tunnelahjude kergeõli destillatsioonijääk		
Erikaal d_4^{20}	0,8834	0,8872		
Destillatsiooni karakteristikata				
keemise algus, °C	137	192		
10 % keeb kuni, °C	206	205		
50 % " " "	258	262		
95 % " " "	330	336		

tografeeriti elueerimismeetodil [25, 26] silikogeelil rühmkomponentideks. Kromatografeerimisel saadud fraktsioonid liideti nii, et igast vaakuumis destilleeritud fraktsioonist saadi neli ühendite rühma: 1) parafiinsed ja naftaenssed, 2) olefiinsed ja 3) aromaatsed süsivesinikud ning 4) neutraalsed hapnikuühendid. Et elueerimismeetodil ei saa parafiinseid ja naftaenseid süsivesinikke eraldada, on nad antud summaarselt.

Kohtla kombinatsiooni umbrohutõrjeõlist saadud kromatograafiliste fraktsioonide karakteristikata esitatakse tabelis 2.

Peale eespool toodud kromatograafiliste fraktsioonide määrati veel mitme põlevkiviõlist saadud, neutraalseid hapnikuühendeid sisaldava preparaadi fütotoksilisus. Tabelis 3 antakse nende preparaatide iseloomustus. Esitatud kompleksolid on ENSV TA Keemia Instituudis väljatöötatud põlevkiviõli katalüütilise töötlemise protsesside jääkproduktid [27], mis on saadud Kiviõli kombinatsiooni tunnelahjude kergeõli töötlemisel vastavalt tsinkkloriidiga või alumiiniumkloriidiga. Hetanooliga ekstraheerimisel saadav tabelis nimetatud ekstrakt valmistati Kohtla kombinatsiooni defenoleeritud umbrohutõrjeõlist S. Semjonovi [31] meetodil.

Nimetatud õlid keevad temperatuuril ca 200–300°, mis P. Saburova andmeil [13] on sobivaim põlevkivitõrva fraktsioon herbitsiidina kasutamiseks.

Tabelis 1 iseloomustatud õlid defenoleeriti 20%-lise leeliselahusega, kuivatati ja destilleeriti vaakuumis fraktsioonideks. Need kroma-

Fütotoksilisuse määramise meetodika. Fütotoksilisuse määramine laboratoorselt toimub põhiliselt kahel meetodil. Ühel juhul määratakse fütotoksilisus keemiliste preparaatidega kokkupuutunud idude kasvu pidurduse järgi [7], kusjuures preparaat on kasutatud väikestes kontsentratsioonides mittetoksilistes lahustajates. Teisel moodusel määratakse fütotoksilisus pottides kasvatatud taimedel [9, 12, 15], mida on pritsitud keemiliste preparaatidega. Viimasel juhul kogutud andmete põhjal saab teataval määral hinnata ühe või teise preparaadi kasutatavust välitingimustes.

Indikaatortaimedeks

kasutas J. R. Havis [15] hernest, salatit, spinatit, porgandit, sibulat, timutit, D. W. Bohmont [12] uba, H. E. Thomson jt. [7] maisi ja uba. Peale nimetatute on katsetatud peaaegu kõigi kultuurtaimede ja levinumate umbrohuliikidega. Et kõnesoleva uurimistöös eesmärgiks oli suhtelise fütotoksilisuse määramine, siis katsetati ainult kultuurtaimede ja kiire idanemise ja kasvu tõttu kasutati peamiselt indikaatortaimena redist (*Raphanus sativus*). Mõnede õlist saadud rühmkomponentide selektiivsuse hindamiseks tehti katseid ka kaera ja porgandiga. Põlevkiviõlipreparaatide fütotoksilisus määrati nimetatud taimedel potis kasvatamisel (10 taimet potis). Taimi hoiti elektrivalguses, kus keskmine temperatuur oli 20°. Redist ja kaera pritsiti kümnenädal päeval pärast külvi, porgandit kolmandal nädalal.

Põlevkiviõlipreparaatide fütotoksilisuse määramiseks valmistati vastava õli emulsioonid vees, õlisaldusega 0,1–50%. Peale emulsioonide pritsiti taimi kõigis katseseeriates ka puhaste, veega lahjendamata preparaatidega. Enulgaatoreiks kasutati kaaliummoleaati ja «ОП-7», mida võeti 3% õli hulgast. Emulgaatorite vesilahused polnud fütotoksilised.

Tabel 2

Defenoleeritud umbrohutõrjeõli kromatograafiliste fraktsioonide iseloomustus

Fraktsioon, °C	Erikaal d_4^{20}	Murdumisnäitaja n_D^{20}	Broom-arv [30]
200–230°	0,8457	1,4685	
Süsivesinikud			
Parafiinsed ja			
nafteensed	0,7899	1,4392	0
Olefiinsed	0,8100	1,4542	90
Aromaatsed	0,9232	1,5264	
Neutraalsed hapnikuühendid			
230–250°	0,8933	1,4705	
0,8547	1,4749		
Süsivesinikud			
Parafiinsed ja			
nafteensed	0,7905	1,4408	0
Olefiinsed	0,8102	1,4554	82
Aromaatsed	0,9321	1,5307	
Neutraalsed hapnikuühendid			
250–300°	0,9105	1,4788	
0,8712	1,4899		
Süsivesinikud			
Parafiinsed ja			
nafteensed	0,7983	1,4449	0
Olefiinsed	0,8311	1,4605	85
Aromaatsed	0,9572	1,5399	
Neutraalsed hapnikuühendid			
300–320°	0,9288	1,4900	
0,9043	1,5067		
Süsivesinikud			
Parafiinsed ja			
nafteensed	0,7989	1,4470	0
Olefiinsed	0,8258	1,4589	76
Aromaatsed	0,9672	1,5574	
Neutraalsed hapnikuühendid			
0,9487	1,5082		

Tabel 3

Neutraalseid hapnikuühendeid sisaldavate põlevkiviõlipreparaatide iseloomustus

Preparaadi nimetus	Murdumisnäitaja n_D^{20}	Erikaal d_{20}^{20}
ZnCl ₂ -kompleksõli	1,4955	0,8922
AlCl ₃ -kompleksõli	1,5153	0,9261
Umbrohutõrjeõlist metaanooliga ekstraheerimisel saadav ekstrakt	1,5027	0,9342

Igaks katseks võeti 2 ml vedelikku (emulsiooni või õli), mis väikese pulverisaatoriga pihustati taimedele, nii et kõik taimeosad olid vedelikukelmega ühtlaselt kaetud. Iga määramine toimus kolmes korduses.

Pärast pritsimist jälgiti katsetulemusi esimese viie päeva jooksul iga päev, seejärel kaheksandal ja kümnendal päeval.

Kahjustuse suurust hinnati kümnepallise süsteemi alusel: arvuga 10 tähistati taimede täielikku hävimist, arvuga 0 preparaadi mittetoksilisust; õige väikest kahjustust märgiti arvuga 0,1.

Töö eksperimentaalne osa on tehtud 1957. aastal ja 1958. a. kevadel.

Uurimistulemused

Tabelis 4 esitatakse Kohtla umbrohutõrjeõli fütotoksilisust iseloomustavad andmed, mis on saadud kümnendal vaatluspäeval. Nende järgi väheneb

Tabel 4

Kohtla Põlevkivitöötlemiskombinaadi umbrohutõrjeõli toksilisus redise suhtes

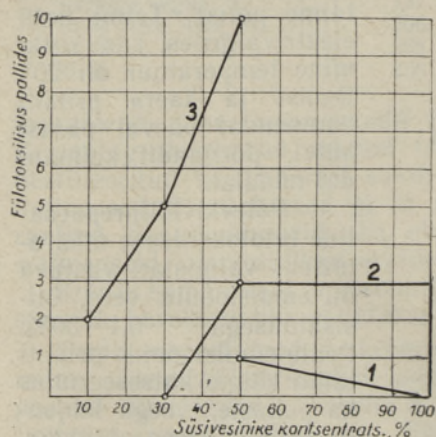
Õlikontsentratsioon, %	Kahjustuse suurus pallides		
	Defenoleerimata õli	Defenoleeritud õli	Defenoleeritud õli + 2% pentakloorfenooli
1	0,1	0	0
3	1	0,1	0
5	2	0,1	0,1
10	5	2	3
30	10	6	9
50	10	10	10
100	10	10	10

20%-lise leelisega defenoleeritud umbrohutõrjeõli fütotoksilisus redise suhtes umbes kahekordselt, võrreldes esialgsuga. Umbrohutõrjeõli neutraalne osa, mis sisaldab 2% pentakloorfenooli, on oma mürgisuse poolest ligilähedane defenoleerimata umbrohutõrjeõlile.

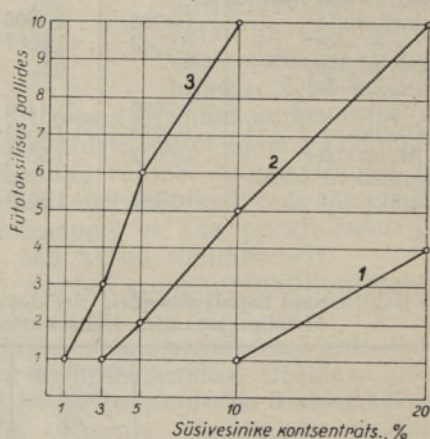
Kohtla kombinaadi umbrohutõrjeõli ja Kiviõli kombinaadi tunnelahjude kergeõli destillatsioonijäägi rühmkomponentide toksilisuse hindamise tulemused tuuakse joonistel 1—8. Esitatud on nimetatud õlide kromatograafiliste frakt-

sioonide fütotoksilisus redise suhtes.

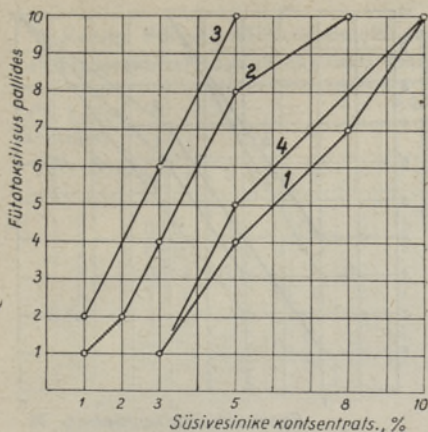
Joonistel 1—4 tuuakse neutraalse umbrohutõrjeõli vaakuumdestillat-



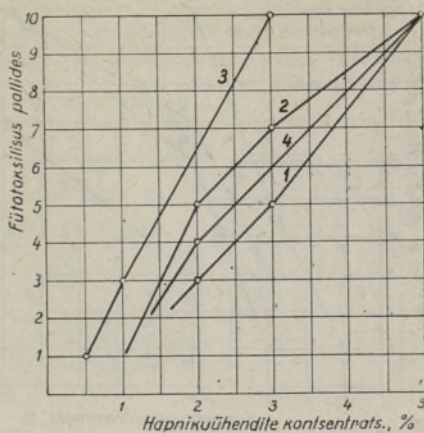
Joon. 1. Kohtla kombinaadi umbrohutõrjeõli parafiinsete ja naftensete süsivesinike fütotoksilisus redise suhtes. Fraktsioonid: 1 — 230–250°; 2 — 250–300°; 3 — 300–320°.



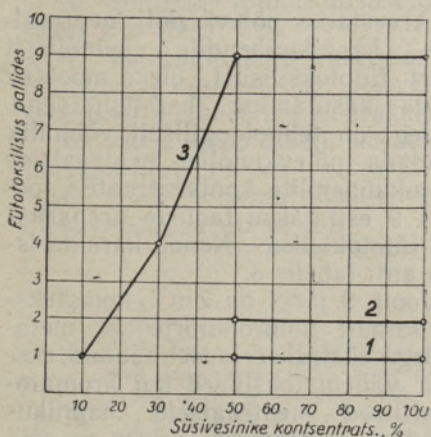
Joon. 2. Kohtla kombinaadi umbrohutõrjeõli olefiinsete süsivesinike fütotoksilisus redise suhtes. Fraktsioonid: 1 — 200–230°; 2 — 230–250° ja 300–320°; 3 — 250–300°.



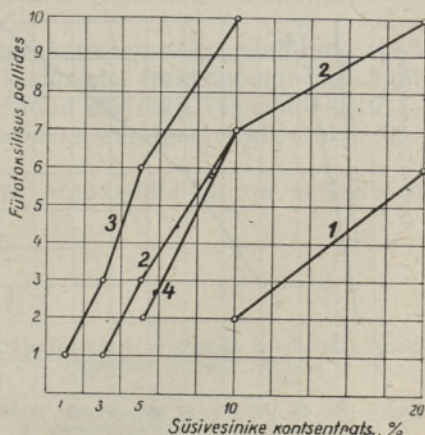
Joon. 3. Kohtla kombinaadi umbrohu-tõrjeõli aromaatsete süsivesinike fütotoksilisus redise suhtes. Fraktsioonid: 1 — 200–230°; 2 — 230–250°; 3 — 250–300°; 4 — 300–320°.



Joon. 4. Kohtla kombinaadi umbrohu-tõrjeõli neutraalsete hapnikuühendite fütotoksilisus redise suhtes. Fraktsioonid: 1 — 200–230°; 2 — 230–250°; 3 — 250–300°; 4 — 300–320°.



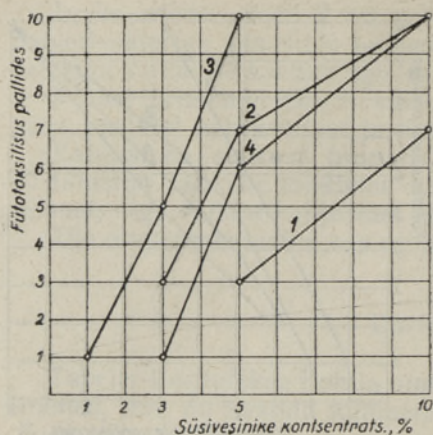
Joon. 5. Kiviõli kombinaadi tunnelahjude kergeõli destillatsioonijäägi parafiinsete ja naftensete süsivesinike fütotoksilisus redise suhtes. Fraktsioonid: 1 — 225–250°; 2 — 250–300°; 3 — 300–320°.



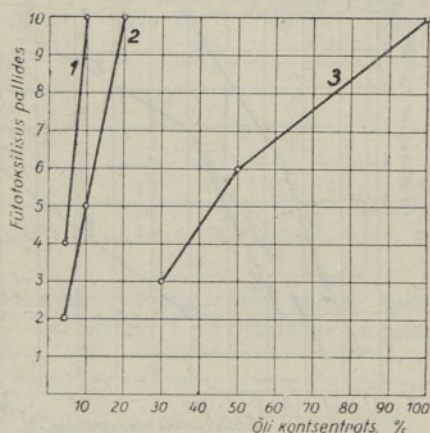
Joon. 6. Kiviõli kombinaadi tunnelahjude kergeõli destillatsioonijäägi olefiinsete süsivesinike fütotoksilisus redise suhtes. Fraktsioonid: 1 — 200–225°; 2 — 225–250°; 3 — 250–300°; 4 — 300–320°.

siooni fraktsioonide rühmkomponentide toksilisus redise suhtes. Esitatud andmete põhjal võib kõnesolevad rühmkomponendid fütotoksilisuse vähenemise suunas reastada järgmiselt: neutraalsed hapnikuühendid > aromaatsed süsivesinikud > olefiinsed süsivesinikud > parafiinsed ja naftensed süsivesinikud. Erinevalt teistest rühmkomponentidest kasvab parafiinsete ja naftensete süsivesinike fütotoksilisus nende keemistemperatuuri tõustes ja on maksimaalne fraktsioonis 300–320° (joon. 1). Suhteliselt toksilisem kui puhtad parafiinsed ja naftensed süsivesinikud on sel juhul nende 50%-line emulsioon.

Kiviõli kombinaadi tunnelahjude kergeõli üle 200° keeva osa rühmkomponentide fütotoksilisus (joon. 5–8) on analoogiline Kohtla kombinaadi umbrohetõrjeõli samade komponentidega.



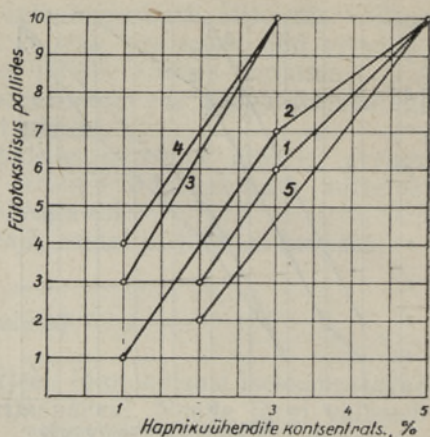
Joon. 7. Kiviõli kombinaadi tunnelahjude kergeõli destillatsioonijäägi aromaatsete süsivesinike fütotoksilisus redise suhtes. Fraktsioonid: 1 — 200—225°; 2 — 225—250°; 3 — 250—275°; 4 — 275—300°; 5 — 300—320°.



Joon. 9. Hapnikuühendeid sisaldavate preparaatide fütotoksilisus redise suhtes. 1 — metanooliga ekstraheerimisel saadud ekstrakt; 2 — $ZnCl_2$ -kompleksoõli; 3 — $AlCl_3$ -kompleksoõli.

emulsioonikontsentratsioonides pole selektiivset toimet porgandi, redise ja kaera suhtes (tab. 5).

Katsed suurendada Kohtla kombinaadi umbrohutõrjeõli neutraalse osa fütotoksilisust kloorimisega andsid negatiivseid tulemusi: kloorisisalduse kasvuga väheneb õli fütotoksilisus ja suureneb kiiresti tema viskoossus. Selle põhjuseks on tõenäoliselt õli kloorimisega kaasnevad polümerisatsioon ja kondensatsioon, mida soodustab kloorimisel vabanev kloorvesinik.



Joon. 8. Kiviõli kombinaadi tunnelahjude kergeõli destillatsioonijäägi neutraalsete hapnikuühendite fütotoksilisus redise suhtes. Fraktsioonid: 1 — 200—225°; 2 — 225—250°; 3 — 250—300°; 4 — 300—320°.

Arvestades põlevkiviõli neutraalsete hapnikuühendite suhteliselt suurt fütotoksilisust, oleks mõeldav nende kasutamine herbitsiididena. Pealegi on tehnoloogiliselt võimalik eraldada põlevkiviõlist neutraalsete hapnikuühendite kontsentrante. Joonisel 9 esitatakse taoliste preparaatide fütotoksilisus. Nende karakteristik anti tabelis 3.

Joon. 9 järgi on $ZnCl_2$ -kompleksoõli, samuti umbrohutõrjeõlist metanooliga ekstraheerimisel saadud ekstrakt vähem toksilised kui kromatograafilised neutraalsete hapnikuühendite fraktsioonid. Siiski on esimeste toksilisus märksa suurem Kohtla kombinaadi umbrohutõrjeõlist.

Ülalnimetatud neutraalsete hapnikuühendite preparaatidel erinevates

Järeldused

1. Põlevkivi poolkoksistamisel saadava tõrva keskmiste fraktsioonide neutraalse osa rühmkomponendid võib fütotoksilisuse vähenemise suunas

Tabel 5

Kohtla Põlevkivitöötlemiskombinaadi defenoleeritud umbrohutõrjeõlist metanooliga ekstraheerimisel saadud ekstrakti toksilisus porgandi (p), redise (r) ja kaera (k) suhtes

Õli kontsentratsioon, %	Kahjustuse suurus vaatluspäeval																				
	1			2			3			4			5			8			10		
	p	r	k	p	r	k	p	r	k	p	r	k	p	r	k	p	r	k	p	r	k
1	0	0,1	0	0	0,1	0	0	0,1	0	0	0,1	0	0	0,1	0	0	0,1	0	0	0,1	0
2	0	0,1	0	0	0,1	0	0	0,1	0	0	0,1	0	0	0,1	0	0	0,1	0	0	0,1	0
3	0	1	0,1	0	1	0,1	0	1	0,1	0	1	0,1	0	1	0,1	0	1	0,1	0	1	0,1
5	1	4	2	1	4	2	1	4	2	1	4	2	1	4	2	1	4	2	1	4	2
10	3	10	5	3	10	6	3	10	6	3	10	6	3	10	6	3	10	6	3	10	6
20	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
100	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	—	—	—	—	—	—

reastada järgmiselt: neutraalsed hapnikuühendid > aromaatsed süsivesinikud > olefiinsed süsivesinikud > parafiinsed ja naftensed süsivesinikud.

2. Fütotoksilisuse poolest ei erine Kohtla Põlevkivitöötlemiskombinaadi umbrohutõrjeõli neutraalsed fraktsioonid Kiviõli Põlevkivikeemiakombinaadi tunnelahjude kergeõli destillatsioonijärgist.

3. Suurimat fütotoksilisust omab põlevkivi poolkoksistamistõrva fraktsioon 250—300°.

4. Väitingimustes suuremas mastaabis katsetamiseks võib soovitada üldtoimega herbitsiidina põlevkivitõrva keskmiste fraktsioonide neutraalsest osast metanooliga ekstraheerimisel saadud ekstrakti vesiemulsiooni.

5. $ZnCl_2$ -kompleksõli, kui teda kasutatakse emulgeerunult, sobib üldtoimega herbitsiidiks.

6. Õlide vesiemulsioonide kasutamine herbitsiididena on efektiivsem õlide eneste kasutamisest.

KIRJANDUS

1. А. Т. Кыль, Э. И. Кеель, Сульфопродукты на базе легких и средних фракций сланцевой смолы и их применение, Сб. Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2, Таллин, 1956.
2. N. Veiderpass, P. Kogerman, Põlevkiviõli fenolaatide kõlblikkusest puu immutamiseks, Pharmacia, 6, nr. 2, 1926.
3. X. Я. Парис, В. А. Педак, Э. И. Кеель, О фунгицидных свойствах сланцевых смол, Сб. Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 2, Таллин, 1956.
4. А. Н. Богданов, Исследование кальциевых солей фенолов сланцевой смолы для противогнилотной защиты древесины, Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Таллинск. политехн. ин-тут, 1954.
5. А. И. Куликов, Использование сланцевых фенолов для синтеза химических средств защиты растений, Тр. науч.-техн. совещ. по применению сланцевых продуктов для борьбы с вредителями, болезнями и сорняками с.-х. растений, Таллин, 1956.
6. П. В. Попов, Справочник по ядохимикатам, М., 1956.
7. H. E. Thompson, C. P. Swanson, A. G. Norman, New Growth-regulating Compounds, Bot. Gaz., 107, No. 4, 1946.
8. W. W. Robbins, A. S. Crafts, R. N. Raynor, Weed Control, New York, 1952.
9. A. S. Crafts, H. G. Reiber, Herbicidal Properties of Oils, Hilgardia, 18, No. 2, 1948.
10. Дж. Альгрэн, Г. Клингмэн, Д. Вольф, Борьба с сорными растениями, М., 1953.
11. Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, К. С. Бокарев, Химия гербицидов и стимуляторов роста растений, М., 1954.
12. D. W. Bohmont, Herbicidal Properties of Shale Oil Fractions, 42, No. 4, 1950.
13. П. В. Сабурова, Применение минеральных масел для борьбы с сорняками в посевах моркови, Тр. Всес. ин-та защиты раст., вып. 5, 1954.

14. П. В. Сабурова, Использование сланцевых масел для борьбы с сорняками, Тр. науч.-техн. совещ. по применению сланцевых продуктов для борьбы с вредителями, болезнями и сорняками с.-х. растений, Таллин, 1956.
15. J. R. Navis, The Herbicidal Properties of Certain Pure Petroleum Hydrocarbons, Proc. Am. Soc. Hort. Sci., **51**, 1948, lk. 545.
16. H. H. Currier, Herbicidal Properties of Benzene and Certain Methyl Derivatives, Hilgardia, **20**, No. 19, 1951.
17. Oil Herbicides Tested, Agric. Chem., **5**, No. 10, 1950.
18. Л. Я. Рюнда, Адсорбционный хроматографический анализ сланцевого бензина вращающейся реторты, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Серия А, № 52, 1954.
19. А. Я. Аарна, К. А. Каск, Об определении химического группового состава средних фракций сланцевой смолы методом хроматографического анализа, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Серия А, № 51, 1953.
20. О. Г. Эйзен, О химическом составе тяжелых фракций генераторной смолы прибалтийского горючего сланца, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Серия А, № 63, 1955.
21. О. Г. Эйзен, И. Х. Арро, О групповом и индивидуальном составе средней генераторной смолы эстонского горючего сланца. Химия и технол. топлив и масел, № 11, 1957.
22. Л. И. Гуляева, Н. И. Пышкина, О составе фракций 180—330° генераторной и туннельной смолы сланцев прибалтийского месторождения, Тр. ВНИИПС, вып. 4, 1955.
23. Х. Т. Раудсепп, О технологии производства и возможностях использования фенолов сланцевой смолы, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Серия А, № 73, 1956.
24. А. Т. Кыль, И. Б. Кудрявцев, В. А. Риккен, О сульфатировании олефиновых углеводородов сланцевой смолы, Изв. АН ЭССР. Серия техн. и физ.-мат. наук, т. VII, № 2, 1958.
25. Ф. М. Шемякин, Э. С. Мицеловский, Д. В. Романов, Хроматографический анализ, М., 1955.
26. М. С. Богуславская, А. С. Великовский, Адсорбционный метод получения и исследования масел, нефт. х-во, № 3, 1947.
27. М. Ю. Корв, Каталитическая переработка сланцевого бензина, Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Ин-тут химии АН ЭССР, Таллин, 1957.
28. А. В. Бешанов, Применение гербицидов на посевах картофеля, Тезисы докладов. XI Платно-методическое совещ. по научн.-исслед. работе по защите растений в сев.-зап. зоне СССР, Рига, 1958.
29. А. В. Бешанов, Применение гербицидов на посевах столовой свеклы. Там же.
30. H. D. Bu Bois, D. A. Skoog, Determination of Bromine Addition Numbers, Anal. Chem., **20**, 1948, lk. 624.
31. С. С. Семенов, Б. Е. Гуревич, Выделение нейтральных кислородных соединений средних фракций сланцевой смолы, Тр. ВНИИПС, вып. 2, 1954.
32. М. С. Левин, Запросы сельского хозяйства на химические препараты для борьбы с вредителями, болезнями и сорняками сельскохозяйственных растений и современные требования к ним, Тр. научн.-техн. совещ. по применению сланцевых продуктов для борьбы с вредителями, болезнями и сорняками с.-х. растений, Таллин, 1956.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut*

*Saabus toimetusse
3. VII 1959*

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕСТИЦИДОВ НА ОСНОВЕ СЛАНЦЕВЫХ СМОЛ

I. О фитотоксичности средних фракций смолы полукоксования сланца

Х. РАНГ

Резюме

Из продуктов сланца в настоящее время используются три пестицида: карболинеум, пропиточное масло и гербицидное масло. Из них последнее стало применяться лишь в последние годы.

Основным фитотоксическим компонентом гербицидного масла, производящегося на сланцеперерабатывающем комбинате «Кохтла», являются фенолы. Последние же представляют собой ценное сырье для химической промышленности.

Проведенные до сих пор исследования фитотоксичности минеральных масел и ин-

дивидуальных соединений еще не дают возможности для подробной характеристики фитотоксичности сланцевого дегтя. Для этого оказалось необходимым исследовать подробнее фитотоксичность сланцевого дегтя и на основании результатов этой работы найти возможности получения более эффективного гербицида.

Фитотоксичность была определена для групповых компонентов гербицидного масла комбината «Кохтла» и остатка дистилляции легкого масла туннельных печей комбината «Кивиולי».

В качестве индикаторных растений были использованы редис, овес и морковь. Растения выращивались в лабораторных условиях (в горшочках) и опрыскивались эмульсией, содержащей 0,1—50% масляных компонентов.

Кроме названных веществ, еще определена фитотоксичность комплексного масла, полученного при полимеризации легкого масла хлористым цинком, а также метанольного экстракта, полученного из дефенолированного гербицидного масла.

Фитотоксичность всех упомянутых групповых компонентов следующая: нейтральные кислородные соединения > ароматические углеводороды > олефиновые углеводороды > парафино-нафтоновые углеводороды. Наиболее фитотоксичным является масло, кипящее в пределах 250—300°.

Изученные вещества не проявили селективности в отношении использованных индикаторных растений.

Опыты показали также, что нейтральные фракции гербицидного масла комбината «Кохтла» и дистилляционный остаток легкого масла туннельных печей комбината «Кивиולי» не отличаются друг от друга по фитотоксичности.

Для проведения опытов более широкого масштаба в природных условиях в качестве гербицидов сплошного действия можно рекомендовать метанольный экстракт, а также комплексное масло в виде эмульсии.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
3. VII 1959

POSSIBILITIES OF OBTAINING PESTICIDES FROM SHALE OIL

I. On the phytotoxicity of medium fractions of shale oil

H. Rang

Summary

Of oil shale products three are used as pesticides: carbolineum, impregnation oil and weed control oil. Of these the latter has come into use only recently. The main toxic compounds of weed control oil produced at Kohla are phenols, but they may be used as valuable raw materials in the chemical industry.

Up to now only the toxicity of mineral oils and individual compounds has been investigated. However, on the basis of these investigations it is not possible to give a detailed analysis of the phytotoxicity of shale oil.

In the present research herbicidal tests were made with paraffins-naphthenes, olefins, aromatics and neutral oxygen compounds of vacuum fractions of weed control oil produced at Kohla, as well as of the distilling residue of light oil produced at Kiviõli. Similar tests were made with complex oil of polymerization with zinc chloride of light oil. The methanol extract of weed control oil was also tested.

The tests were made in laboratory conditions at 20° C on young plants grown in pots. As indicator plants radishes, oats and carrots were used.

The materials were atomized in oil-water emulsion. As emulsifiers, sunflower oil potassium soap and OP-7, at the rate of 3 per cent of oil were used. The concentration of emulsions of group compounds and oils in emulsions ranged from 0.1 to 50 per cent.

The toxicity of the group compounds may be given as follows: neutral oxygen compounds < aromatics < olefins < paraffins-naphthenes. The most toxic was the fraction of oil boiling within the limits of 250—300°.

The tested oils and group compounds were non-selective ones.

The toxicity of the weed control oil produced at Kohla and that of the distilling residue of light oil produced at Kiviõli proved to be identical.

In field conditions, methanol extract as well as the complex oil in the form of emulsion may be recommended as non-selective herbicides.

Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Chemistry

Received
July 3rd, 1959