



Гербицид 2,4-Д обычно упоминают в связи с проблемой диоксинов, то есть нам известна главным образом та сторона его биографии, которая внушает людям страх. Однако история этого вещества существенно интереснее.

2,4-Д — первый киллер сорняков

Боевые гербициды-дефолианты

Предтечей первых избирательных гербицидов была индолилуксусная кислота, та самая, которую Фриц Когль окрестил по ошибке гетероауксином, то есть «якобыауксином» («Химия и жизнь», 2004, № 2). К началу Второй мировой войны фундаментальная университетская наука выяснила, что свойствами растительных гормонов — ауксинов (от греч. расти) обладает не только это вещество, но и некоторые другие производные уксусной кислоты. Причем в сравнительно больших дозах они не стимулируют, а подавляют растения. Ботаник из Чикагского университета Эзра Краус задолго до войны обнаружил «антиростовые» качества ауксинов. Он же сумел убедить Пентагон в том, что эти вещества можно использовать для военных целей. В 1941 году в разделе «Новые соединения» «Журнала Американского химического общества» появилась заметка о синтезе 2,4-дихлор- и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислот (2,4-Д и 2,4,5-Т), а уже в 1942 году в США была подана заявка на применение подобных соединений в качестве гормонов роста. В 1943 году Пентагон выделил только на работы Чикагского университета с 2,4-Д и 2,4,5-Т большую по тем временам сумму — 3,5 тысячи долларов. В это же время начала работать группа из десятка специалистов в секретной лаборатории (впоследствии это начинание перерастет в центр биологического оружия в форте Кемп-Детрике со штатом 4000 человек). К 1945 году на антиростовую активность было протестировано 1000 соединений, но лучших,

чем 2,4-Д и 2,4,5-Т, не нашлось. Для них-то и была отработана техника военного применения, то есть доставки на поля противника. Предполагалось, что все растения на обработанной площади погибнут и населению, а также солдатам ничего не останется, кроме как умереть от голода или сдаться.

Впрочем, фенокси-гербицидами в мире занимались не только под эгидой военных. В 1944 году компания «Америкэн кемикл пэйнт Ко» (АСР Со.) получила свой первый патент на применение 2,4-Д в качестве herb killer (дословно — киллера сорняков). Сотрудники британской корпорации «Ай-Си-Ай» (ICI) и Ротамстедовской агростанции, так же, как и Краус, давно знали, что ауксины могут быть и антистимуляторами. Они с пониманием отнеслись к решению британского правительства об ограничении в военное время научных публикаций и сокрытии патентной информации по этой проблеме. Интенсивным исследованиям это не помешало. Основной патент ICI был опубликован в 1945 году с приоритетом 1941 года, то есть отрыв ICI от АСР составил три года.

Считалось, что гербициды — чистое оружие, потому что для человека они не токсичны. Краус был полностью убежден в их безвредности. Он подтверждал это, не только ставя опыты на животных, но и сам съедал по полграмма 2,4-Д в день в течение трех недель.

Военные ждали подходящего случая, однако он все не представлялся. Поэтому первое практическое применение гербицидов сразу же после войны было все-таки гражданским. Именно 2,4-Д стала системным гормональным гербицидом, ее использование считают началом «зеленой» революции.

Кандидат химических наук
А.С.Садовский

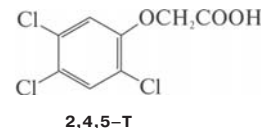
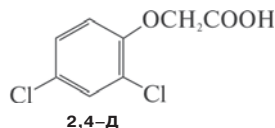
Мониторинг зараженной области в Севезо

Синтетические ауксины похожи на натуральные лишь в общих чертах, детали их химического строения различны. В каталогах реактивов для биохимии 2,4-Д находится в разделе ауксинов, при выращивании культур растительных тканей ее добавляют в питательные среды. Однако в повышенной дозе 2,4-Д, попав на широкие листья двудольных сорняков, столь сильно стимулирует их рост, что они не выдерживают темпа и погибают. У злаковых же это вещество за пределы листьев почти не распространяется. В фазе кущения, когда проводят обработку, они к тому же узкие, гладкие и вообще меньше всасывают 2,4-Д. Немываемые дождем, малолетучие эфиры 2,4-Д действуют более эффективно, чем натриевая или аминная соль.

При химической прополке важна избирательность: морить надо сорняк, а не сельхозкультуру. Этого можно добиться, используя производные 2,4-Д. Замена одного атома хлора на метильную группу (2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота, или 2М-4Х) смягчает, а введение третьего атома хлора (2,4,5-Т) усиливает гербицидное действие. С помощью могучего 2,4,5-Т можно бороться и с кустарниками. Это то вещество и стало главным боевым гербицидом.

«Зеленые» войны

Первое применением гербицидов вполне могло оказаться военным: они были бы сброшены на рисовые поля Японии, если б ко времени не подошли ядерные заряды. Боевые дозы 2,4-Д на порядок больше мирных, так как рассчитаны на полное уничтожение всей растительности и составляют 20—40 кг/га. Впервые на поле боя опробовали гербициды англичане в 1953—1954 годах, без большой огласки, в разгар Малайского инцидента (1948—1960). Препараты оправдали



доверие военных — коммунистические партизаны лишались зеленого прикрытия в джунглях и продовольствия и выходили к населенным пунктам, где бороться с ними уже было легче.

Результаты, надо думать, воодушевили американцев. Гербицидная война во Вьетнаме уже преследовала масштабные, стратегические цели. Ее называют преступной, нередко добавляя и другие эпитеты. Историки пока могут выбирать по своему вкусу, чего тут было больше: некомпетентности, безответственности или злого умысла. Правового международного определения этот эпизод не получил. Власти США объявили, что гербициды они применили по просьбе правительства Южного Вьетнама. Только в ходе операции «Фермерская помощь» за 1969 год было рассеяно 49 тыс. т «оранжевого агента» — смеси бутиловых эфиров 2,4-Д и 2,4,5-Т (1:1). В другие годы армия США рассеяла над Вьетнамом примерно столько же других рецептур фенокси-гербицидов, среди которых были зеленый, пурпурный, розовый и прочие агенты. (Названия давали по цвету полос, маркирующих транспортные барабаны.) Как оказалось впоследствии, химическая война против растений сильно ударила по здоровью вьетнамцев.

Дело в том, что во время получения боевого гербицида 2,4,5-Т, при конденсации 2,4,5-трихлорфенолята натрия, с неизбежностью образуется диоксин, причем самый токсичный — 2,3,7,8-тетрахлордибензо-пара-диоксин, или 2,3,7,8-ТХДД. (Именно для него название «диоксин» стало именем собственным, см. «Химическую энциклопедию».) И стало быть, вместе с безвредным для людей гербицидом на вьетнамские леса, земли, реки и на пищу жителей обрушился поток очень сильного яда — мутагена, канцерогена и тератогена (вызывающего уродства у младенцев). Когда стали подводить итоги, заражение оценивали по содержанию диоксина в очищенном продукте. Однако во время Вьетнамской кампании (1962—1971) технология очистки еще не была до конца разработана и внедрена. В результате на территорию Вьетнама США сбросили как минимум полтонны диоксина, что эквивалентно при попадании внутрь 1 млн. смертельных доз (0,5 мг/чел.).

Благодаря усилиям К. Шульца и Г. Гофмана (ФРГ), а также Дж. Дитриха (США), к 1957 году уже многое было известно о токсичности диоксиноподобных соединений, к тому же в результате аварий на заводах фирм «Доу кемикл», «Монсанто», «Хукер», «Диаманд», БАСФ, «Рон-Пуленк» был накоплен печальный практический опыт. Сам Дитрих также из-за несчастного случая получил сильное отравление диоксином и был надолго госпитализиро-

ван. Наверяд ли люди из Кемп-Детрика не знали об этом и не представляли возможных последствий. Не будь в 2,4,5-Т диоксина, такую «зеленую» войну к великим преступлениям не отнесли бы. Просто до этого интеллектуальная общественность пребывала в неведении относительно диоксиновой угрозы, и случившееся вызвало поначалу небольшой шок.

Сразу же после вьетнамской войны в развитие объявленной Никсоном «войны наркотикам» в Мексике была проведена операция «Кондор» по уничтожению конопли и мака с помощью 2,4-Д и гербицида другого типа — параквата. Паракват довольно токсичен, особенно при попадании в легкие. Химическая, а потом и биологическая война с наркопроизводителями были поддержаны ООН. Далее война распространилась на Бирму, Перу, Гватемалу и Колумбию. На сей раз тревогу подняли только сторонники легализации мягких наркотиков: они, понятно, заботились о здоровье курильщиков, которым достанется «грязная травка».

Наркопроизводители тем временем сделали упор на коку, а наркоманы перешли с легкой марихуаны на жесткий кокаиновый «крэк». Противник также сменил средства, и с 1993 года в Панаме, Гватемале и Колумбии борьбу с кустарником коки ведут с помощью глифосата (из него делают известный всем огородникам раундап). Испытывают и другие гербициды, а кроме того, предполагают истреблять растения с помощью паразитического грибка. Главное отличие операций в Колумбии от «зеленой» войны во Вьетнаме — умеренная токсичность «агента», в остальном же много сходства. Расходы на пятилетку оценены в 7,5 млрд. дол., страдают и население, и посевы, обработку кустарника коки проводит наемная гражданская авиация с большой высоты — снизу ее обстреливают партизаны. США держит здесь армейские спецподразделения для охраны и обучения колумбийской армии карательной тактике. Победа столь же призрачна — в 1998 году, несмотря на уничтожение 66 тыс. га, общее количество плантаций коки возросло со 101 800 до 122 500 га, посадки перемещаются в другие районы Колумбии и в Эквадор. Словом, на войне как на войне.

Если б Россия не застоялась в кризисе, то, наверное, тоже вступила бы в гербицидную войну с коноплей и маком. Сейчас на это не хватает денег. Необрабатываемые поля, пустоши, да и просто территория благодатной Амурской области нынче зарастают коноплей. Например, в 2003 году только выявленных посевов значилось 4723 га. Областные власти видят в гербицидах



ТЕХНОЛОГИИ И ПРИРОДА



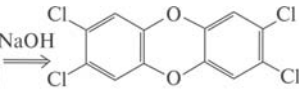
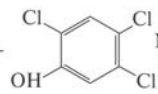
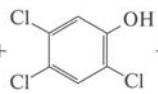
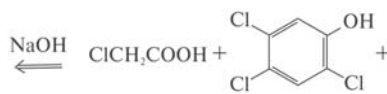
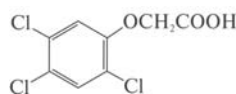
единственно возможным способ борьбы и изыскивают на это средства. Обустроить контроль за землепользованием, видимо, куда хлопотнее и дороже.

Гербициды отечества

Отечественное производство 2,4-Д у нас было создано и пущено в конце 1950-х годов на Уфимском химзаводе (теперь АЗО «Уфахимпром»). Монохлоруксусную кислоту получали по трофейной технологии IG Farbenindustry. Позднее (в середине 1960-х) здесь же построили закупленное в Великобритании производство 2М-4Х по технологии ICI, и началось освоение собственной технологии 2,4,5-Т. Уфа стала не только промышленным, но и научным центром гербицидов — а также скрытым источником диоксинов.

К 2,4,5-Т наше Министерство обороны проявило особый интерес — ведь «холодная» война была не такой уж и «холодной». В рамках нашей официальной доктрины трудно было представить, как это можно защищаться боевыми гербицидами. Но в случае чего для нанесения ответного удара они, конечно, потребовались бы. СССР вышел на почти одинаковую с США суммарную мощность гербицидов — порядка 50 тыс. т в год. (Как раз столько потребовалось американцам для операции «Фермерская помощь».) С выпуском 2,4,5-Т в цехе № 19 спешили, технология дорабатывалась на ходу после пуска. Здесь в 1965—1967 годах получили отравление 203 человека, из них 137 заболело неизлечимой болезнью хлоракне. (Кажется, именно эту болезнь, возникающую при отравлении диоксином, австрийские врачи нашли

у теперешнего президента Украины В.А.Ющенко.) На следующий год цех закрыли, но время от времени пытались снова наладить производство.



Синтез 2,4,5-Т

Конденсация хлорфенолов в диоксин

Полный конец попыткам наработки 2,4,5-Т в Уфе пришел в 1988 году, когда санитарные службы просто вынуждены были запретить производство полупродукта — трихлорфенола: оно ведь такое же диоксиногенное. В США по тем же причинам выпускные формы и саму 2,4,5-Т изъяли из обращения в 1983 году, ранее то же самое случилось с пентахлорфенолом и полихлорбифенилами.

Авария, аналогичная уфимской, повторилась в 1976 году в итальянском городе Севезо. Здесь в 1976 году на производстве 2,4,5-трихлорфенола случилась авария, на окрестности Севезо обрушилось облако с 2–5 кг диоксина, среди населения было зарегистрировано 193 случая хлоракне. В зоне «Уфахимпрома», на территории и в прудах-накопителях, также сосредоточилось 5–20 кг этого экотоксина. Таким образом, в черте этих городов скопилось несколько десятков «Вьетнамов», миллионы фатальных доз. Однако о диоксиновой обстановке в столице Башкирии знали только те, кому это было дозволено по службе. Официально существование у нас диоксинового шлейфа было признано лишь в 1995 году принятием правительственного постановления № 1102 по программе «Защита окружающей среды и населения от диоксинов и диоксиноподобных веществ на 1996–1997 годы».

В итоге постперестроечного кризиса производство гербицидов в России упало на порядок. Из-за бедственного по-

ложения агропромышленного комплекса спад здесь оказался более глубоким, чем в других химических производствах. Внесение удобрений на единицу пахотной площади по стране сократилось в три–четыре раза. Без удобрений гербициды урожая не повысят, они эффективно работает лишь в отлаженной системе агротехнологии. Минимум в производстве пестицидов пришелся на конец 1990–х годов, можно надеяться, что уже он пройден. Выпуск 2,4-Д в 1994 году составил 6,4 тыс. т — 1/6,4 от былой мощности «Уфахимпрома». В то же время обеспечение остатков потребности возросло с 30 до 65 % за счет более дорогих импортных веществ того же класса. Объяснить это так называемыми рыночными механизмами никак нельзя. Нет сомнения, наши бывшие НИИ еще в состоянии были доработать схему более эффективного эфира 2,4-Д, а скорее всего, они уже располагают готовой, но «невнедренной» схемой. Вместо того чтобы ее использовать, приобрели лицензию и сам эфир 2,4-Д у «Доу агро сайенс», а на Куйбышевском химзаводе Новосибирской области организовали станцию по его разбавлению. Получается препарат «Estron», в переводе на русский — «Элант». А потом, применяющие этот гербицид хозяйства получают по приказу Минсельхоза № 76 от 30.01.2002 федеральную субсидию. Получается поддержка на правительственном уровне отечественного «разбавителя», а не

простаивающего изготовителя. При таком раскладе вычислить, какую долю на российском рынке препаратов 2,4-Д удастся удержать «Уфахимпрому», затруднительно. Однако период полураспада диоксина в природе долгий, более 10 лет, поэтому для восстановления экологической безопасности Уфы одного спада производства недостаточно, надо чистить землю.

Проблема запаха

Реакция конденсации хлорфенолов с монохлоруксусной кислотой, описанная Робертом Покорни в заметке, уместившейся буквально на четверти журнальной страницы, до сих пор служит основой промышленной технологии 2,4-Д. Ее реализация прошла не без трудностей. Тяжелое звено — стадия хлорирования фенола: сам хлор, высокие температура и коррозионная активность среды. Для перемешивания вязкого расплава реакционной массы пришлось устанавливать так называемую всасывающую хлорную мешалку из тантала. Для высокого выхода 2,4-Д необходим некоторый избыток дихлорфенола против стехиометрии. Получаемая при этом соль 2,4-Д содержит около 2% непрореагировавшего 2,4-дихлорфенолята натрия.

Здесь потребуются отступление. Не так страшен фенол, как его хлорпроизводные: все дихлорфенолы обладают сильным, резким и очень «прилипчивым» запахом. Хлорфенолы (правда, за исключением как раз 2,4-изомера) менее токсичны, чем фенол, но для воды ПДК у него 1, а для хлорфенолов всего 0,1 мг/л. Этот предел отвечает нашему органолептическому восприятию. Однажды в донбасском городе химиков Рубежное фенол дошел до артезианского слоя, и стандартная очистка питьевой воды хлорированием сделала ее «непитьевой»: в результате реакции фенол становился хлорфенолом и привычки пить ее уже не могли. (В те времена о бытовых фильтрах никто и не слышал.)

Хлорированные соединения в живой природе редкость. Примечательно, что у клещей, которые паразитируют на млекопитающих (Acarina, Ixodidae), именно хлорфенолы служат половыми аттрактантами (феромонами). Проверено — акарицидные ошейники для крупного рогатого скота с добавкой 2,6-дихлорфенола более эффективны, чем без него. Причем в полевых условиях после 13 недель в ошейнике еще присут-

Российская академия наук
Уральское отделение РАН
Коми научный центр
Институт химии Коми НЦ УрО РАН
Институт физиологии Коми НЦ УрО РАН

Сыктывкар,
26–30 июня
2006 года

IV Всероссийская научная конференция «Химия и технология растительных веществ»



ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ

- Структура, свойства и химическая модификация растительных веществ
- Технология и биотехнология растительных веществ
- Биологическая функция и физиологическая активность растительных веществ
- Экологические проблемы химической переработки растительного сырья

ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Для участия в конференции нужно:
до 1 декабря 2005 г. выслать в оргкомитет заявку,
до 1 марта 2006 г. предоставить в оргкомитет материалы доклада.

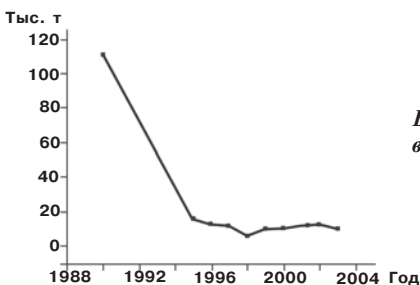
КООРДИНАТЫ ОРГКОМИТЕТА

Институт химии Коми НЦ УрО РАН,
167982, Россия, Сыктывкар,
ул.Первомайская, 48

Тел./факс (8212)436677
phytochemistry@narod.ru
http://phytochemistry.narod.ru

ствовал запах феромона. Теперь представьте, что 1 кг технической натриевой соли 2,4-Д содержит 2000 минимальных «пахучих» доз! (Сама 2,4-Д, как и диоксин, запаха не имеет.) Ясно, почему злые языки среди специалистов расшифровали аббревиатуру 2,4-Д как «24 дурака» и рассказывали байки про то, как колхозники, вместо того чтобы поливать свои поля раствором этой соли, сразу закапывали ее подальше от деревни да поглубже.

В 1947 году появился патент США на способ синтеза 2,4-Д по альтернативному варианту: предлагалось сначала конденсацией фенола и монохлоруксусной кислоты получить феноксиуксусную, а уж потом ее хлорировать. Возможность образования «пахучих» дихлорфенолов здесь исключалась, но за счет других побочных продуктов конечный выход был не таким уж большим. Главное, что из-за более высокой температуры плавления феноксиуксусной кислоты и соответственно реакционной массы хлорировать ее намного сложнее. Впоследствии появились патенты, авторы которых предлагали проводить хлорирование в суспензии, в растворах, с добавлением катализаторов и прочая, но в общем этот вариант оказался менее технологичным. Заметим, что для получения 2,4,5-Т такой метод вообще не годится, потому как при глубоком хлорировании феноксиуксусной кислоты получается 2,4,6-изомер. Следова-



Выпуск гербицидов в России



ТЕХНОЛОГИИ И ПРИРОДА

вплоть до отбеленной туалетной бумаги, вагинальных тампонов и бумаги для сигарет. Конечно, 2,4-Д или хлорфенолы при термоллизе дадут гораздо больше диоксина, чем самая распространенная пластмасса — полихлорвинил. Поэтому уничтожать отходы производства хлорфеноксигербицидов столь же сложно, как и ликвидировать запасы боевых отравляющих веществ.

Вредит ли 2,4-Д здоровью?

Как сильно рисковал Краус, съедая в день по 500 мг 2,4-Д? Его вес нам известен, но будем считать, что он равнялся среднестатистическим 65 кг, принятым в токсикологии для взрослого человека. Дневная доза составила 7,7 мг/кг. Как впоследствии подтвердил опыт на таких же добровольцах, дозы до 30 мг/кг не вызывают острых отравлений. Безопасная суточная норма была принята с большим запасом — 0,05 мг/кг. Летальная доза для мышей (LD₅₀) — 425—764 мг/кг, так что отравиться 2,4-Д насмерть трудно. Попадающая к нам внутрь 2,4-Д на 97% выходит с мочой в неизменном виде, остальное количество — с калом. Официально (по данным Всемирной организации здравоохранения) 2,4-Д не проявляет явной активности по части канцерогенности или мутагенности, угнетению репродуктивных функций и тератогенности. Некоторые эксперты считают, что длительное действие небольших доз изучено недостаточно. Попадание больших количеств гербицида внутрь, в глаза или легкие, конечно, приводит к неприятностям. 2,4-Д разлагается под действием света и микроорганизмов, в растительных тканях претерпевает превращения медленнее, чем гетероауксин, и некоторое количество может переходить в зерно. В проекте сертификата на него предусмотрена соответствующая графа.

10 млрд. А доля пахотной земли сокращается стремительно: на рубеже тысячелетий на душу приходилось 0,3 га, в перспективе эта цифра уменьшится в полтора раза. Американцы подсчитали, что откажись они 10 лет назад от пестицидов, то потребовалось бы распахать дополнительно 52 млн. га и повысить стоимость продуктов питания на 50—70%. Урожай зерновых здесь на порядок выше, чем в бедных странах, и сорняки его ухудшают лишь на 10%. В бедных же странах только за счет засоренности теряется 25—50% урожая. К 1980-м годам развитые страны уже смогли полностью обеспечить себя продуктами питания (теперь говорят — обеспечить продовольственную безопасность). В это же время мировое производство гербицидов превалило через максимум и потом стабилизировалось. После изъятия 2,4,5-Т уровень выпуска хлорфеноксигербицидов также сохранился. У этих препаратов есть своя ниша. К примеру, в России на 2004 год было зарегистрировано 123 препарата из 33 действующих веществ, причем треть рецептур включала 2,4-Д. Весовой (денежный) вклад 2,4-Д иной — еще недавно за ее счет у нас покрывалось 2/3 тоннажа гербицидов. В ближайшей перспективе картина сильно не изменится. Поскольку гербициды — зло неминуемое, количество стали заменять качеством. Увеличивая избирательность и активность, можно сократить дозы препаратов и давление на окружающую среду. Ученые же ищут новые гербициды и оптимальные способы их применения.

Численность населения «сытых» стран практически стабилизировалась, и они имеют возможность начать «зеленую контрреволюцию», то есть поддерживать плодородие окультуренных земель за счет естественных факторов при некотором снижении продуктивности. Для бедных стран это роскошь. Чтобы к одному миллиарду людей, живущему впроголодь, не добавились новые, необходимо, помимо регулирования рождаемости, интенсифицировать агротехнику быстрыми способами. Без гербицидов здесь пока не обойтись.

Если не гербициды, то что?

До конца прошлого века численность человечества росла по гиперболе, сейчас наступил переходный режим стабилизации. В 2000 году население Земли составляло 6,1 млрд., ожидаемый стабильный уровень — порядка



Две схемы синтеза 2,4-Д

тельно, никак нельзя обойтись без стадии конденсации в присутствии хлорфенолов, которая у них идет по тому же механизму, что и у монохлоруксусной кислоты. А в результате возникает побочный продукт — диоксин.

Производство и применение 2,4-Д напрямую с диоксином не связаны. Однако если этот гербицид с соломой или кустарником попадает в костер, из него обязательно получатся диоксины. Подобно фенолу, превращающемуся при традиционной очистке водопроводной воды в пахучие загрязнители, хлорорганика в холодных частях пламени образует диоксины и им подобные стойкие токсиканты. Носители диоксинов — автомобильные выбросы, дым костра, пожара или перерабатывающего мусор завода и много что еще,

