

## MACIEJ BALAWEJDER

Katedra Chemii i Toksykologii Żywności Uniwersytetu Rzeszowskiego  
e-mail: [maciejb@univ.rzeszow.pl](mailto:maciejb@univ.rzeszow.pl)

### MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA OZONU DO OCZYSZCZANIA GLEBY Z PESTYCYDÓW

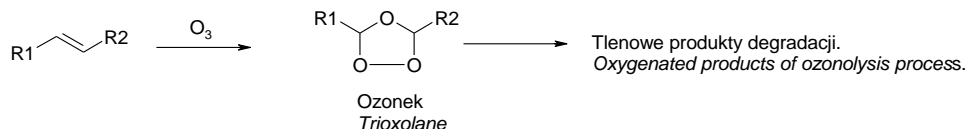
*Przedstawiono metody otrzymywania ozonu i jego właściwości fizykochemiczne. Omówiono możliwość zastosowania ozonu do oczyszczania gleby skażonej pestycydami. Wykazano, że neutralizacja pestycydowych skażeń gleby ozonem, może stanowić konkurencyjną metodę usuwania tego typu zanieczyszczeń. Zaproponowano metodę przeprowadzenia ozonowania gleby z wykorzystaniem procesu fluidyzacji.*

**Słowa kluczowe:** pestycydy, gleba, skażenie, ozon, remediacja, rekultywacja

#### I. WSTĘP

Ozon jest alotropową odmianą tlenu występującą we wszystkich stanach skupienia. W stanie gazowym jest niebieski i ma charakterystyczny ostry zapach, przypominający ditlenek siarki i chlor. Podstawowa metoda otrzymywania ozonu polega na zastosowaniu wyładowań elektrycznych (zwłaszcza cichych, koronowych i powierzchniowych) w urządzeniach zwanych ozonatorami lub generatorami ozonu. Otrzymywany jest z czystego tlenu dostarczanego z butli (stężenie ozonu 6 %) lub z odpowiednio przygotowanego powietrza (stężenie ozonu 1-3%). Ozon jako silny utleniacz ( $E^{\circ}=2,7$  [V]), powszechnie stosowany jest do usuwania zanieczyszczeń chemicznych (również pestycydów), między innymi w procesie uzdatniania wody [1], czy jako czynnik odkażający w przemyśle spożywczym [2]. Tak liczne zastosowania związane są z rozwojem technologii generatorów ozonu, których rozmiary i zapotrzebowanie na energię w obecnym czasie znacznie się zmniejszyło.

Reakcja ozonolizy nienasyconych związków organicznych, która jest podstawą wspomnianych wcześniej procesów przemysłowych, jest dobrze znaną reakcją, stosowaną w syntezie organicznej, oraz do ustalania struktury nienasyconych związków organicznych [3]. Polega na degradacji nienasyconych wiązań między atomami węgla. Produktami są różne tlenowe pochodne węglowodorów, a ich struktura zależy od charakteru red-ox oraz pH środowiska (rys. 1).



**Rys. 1.** Schemat reakcji ozonolizy organicznych związków nienasyconych  
**Fig. 1.** Schema of ozonolysis reaction of unsaturated compounds

\* *Pracę recenzował:* prof. dr hab. inż. Jan Siuta, Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa

## II. ODPADY I POZOSTAŁOŚCI PESTYCYDOWE JAKO ZAGROŻENIE DLA ŚRODOWISKA

Nieracjonalna gospodarka człowieka i krótkowzroczność jego działania doprowadziła do powstania olbrzymich ilości odpadów. Znaczną ich część stanowią odpady pestycydowe, które ze względu na swoje właściwości stanowią bardzo duże zagrożenie dla ludzi i środowiska. Naprawienie zaistniałej sytuacji jest bardzo trudne i wymaga olbrzymich nakładów pieniężnych na przeprowadzenie odpowiednich działań organizacyjno-technicznych. Zagrożenia, jakie stwarza likwidacja odpadów, wymagają zastosowania wysoko wyspecjalizowanych i kosztownych technologii. Wybór odpowiedniej metody musi być przeprowadzony starannie i z pełnym rozeznaniem aktualnego stanu techniki. Dla każdego rodzaju odpadów pestycydowych należy dobrać odpowiednią metodę ich likwidacji lub utylizacji.

W celu przeprowadzenia racjonalnej gospodarki odpadami pestycydowymi podzielono je na pięć grup o różnych właściwościach higieniczno-toksykologicznych, ekotoksykologicznych, chemicznych i fizykochemicznych [4].

*Grupa I* - odpadowe środki ochrony roślin. Zaliczono do nich odpady o dużej zawartości substancji biologicznie czynnych, które stanowią największe zagrożenie higieniczno-toksykologiczne i ekologiczne wśród wszystkich odpadów pestycydowych. Do tej grupy należą preparaty wycofywane z praktyki rolniczej oraz pozarolniczego stosowania, preparaty przeterminowane, które utraciły swoje właściwości, czy też preparaty zawierające obce, niepożądane domieszki. Odpady tej grupy są obecnie zmagazynowane u dystrybutorów lub użytkowników środków ochrony roślin oraz zdeponowane w mogiłnikach.

*Grupa II* - gleba skażona środkami ochrony roślin. Do tej grupy zaliczono glebę skażoną środkami ochrony roślin na poziomie wyższym od dopuszczalnego, ale także piasek, sorbenty i inne substancje użyte do usuwania awarii pestycydowych, gaszenia pożarów magazynów środków ochrony roślin itp. Odpady te tworzą się po rozlaniu lub rozsypaniu stężonych preparatów u użytkowników, u dystrybutorów, w czasie transportu, a także w pobliżu instalacji produkcyjnych i składowisk odpadów w przemyśle produkującym środki ochrony roślin. Prawdopodobnie główne źródło tego odpadu stanowi gleba z okolic uszkodzonych i emitujących do otoczenia środki ochrony roślin z mogiłników, a także w pobliżu dołów ziemnych, w których złożono te odpady.

*Grupa III* - woda skażona środkami ochrony roślin. Zaliczono tu ścieki z produkcji środków ochrony roślin, popłuczyny powstające podczas mycia aparatury agrochemicznej, prania odzieży roboczej, odcieki z przykładowych składowisk odpadów oraz ze składowisk skażonej gleby.

*Grupa IV* - przedmioty trwałe skażone środkami ochrony roślin. Należą tu głównie opakowania po środkach ochrony roślin, przedmioty skażone w trakcie awarii, trwałe skażona odzież ochronna i robocza i inne przedmioty mające bezpośredni kontakt z substancjami biologicznie czynnymi.

*Grupa V* - produkty naturalne skażone środkami ochrony roślin. Grupa ta obejmuje rośliny, części roślin lub zwierząt zawierające ponadnormatywną ilość substancji biologicznie czynnych. Należy do niej skażona żywność i pasze, w których poziom pozostałości substancji biologicznie czynnych jest wyższy od dopuszczalnego. Należy tu także zaliczyć leki będące ekstraktami roślinnymi, skażone substancjami biologicznie czynnymi wyekstrahowanymi z materiału zielarskiego.

Wszystkie grupy odpadów stanowią duży problem środowiskowy, jednak metody usuwania czy neutralizacji tych zanieczyszczeń z elementów środowiska w większości przypadków są znane [5]. Problem stanowi usuwanie pestycydów z gleby. Gleba, jako kompleks sorpcyjny pochłania duże ilości czynników skażających, wiążąc je na sposób fizyczny lub chemiczny. Do degradacji tego typu zanieczyszczeń stosuje się metody termiczne, które jednak powodują bezpowrotną utratę zebranej warstwy gleby. Czynniki chemiczne używane do neutralizacji pestycydów

(roztwory silnych kwasów i zasad) wtórnie skażają glebę, uniemożliwiając jej dalsze wykorzystanie. Biorąc pod uwagę te fakty celowym wydaje się poszukiwanie innego faktora, nie generującego wtórnych zanieczyszczeń. Idealnym wydaje się być ozon, który w środowisku glebowym ulega rozkładowi [6].

### **III. ZNANE ZASTOSOWANIA OZONU DO ROZKŁADU ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W GLEBIE**

W latach 1992-93 w trakcie erupcji wulkanu Mt. Pinatubo zaobserwowano spadek zawartości ozonu w górnych warstwach atmosfery. Poziom ozonu wrócił do normy dopiero z początkiem 1995 roku, po opadnięciu pyłów wyrzuconych przez erupcję [7]. Fakty te skłoniły do zbadania procesu rozkładu ozonu w układach heterogenicznych takich jak aerozole cząstek mineralnych [6]. W warunkach modelowych zbadano rozkład wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) zaabsorbowanych na powierzchni drobnoziarnistych nośników (silikażel) za pomocą ozonu. Ozon dostarczany był w strumieniu powietrza do reaktora fluidyzacyjnego [8]. Stwierdzono, że szybkość rozkładu zależy od sferycznej budowy rozkładanego WWA, oraz od ilości zaadsorbowanego czynnika na powierzchni ziarna. Inną reaktywność WWA zaobserwowano dla warstwy monocząsteczkowej i warstwy o większej grubości. Zaobserwowano również desorpcję, pod wpływem gazu nośnego, produktów ozonolizy WWA z złoża. Stwierdzono, że mechanizm ozonolizy to substytucja elektrofilowa ozonu do pierścienia aromatycznego. Za mechanizmem SE, w tym przypadku przemawia fakt, że powierzchnia silikażelu pokryta jest centrami o charakterze kwasu Lewisa, które są katalizatorami tej reakcji [9]. Zbadano także rozkład WWA na innych nośnikach, takich jak trójtlenek glinu, piasek z Sahary, popiół węglowy i drzewny oraz kalcyt. Stwierdzono, że ozon rozkłada się na powierzchni wymienionych czynników, a mechanizm tego rozkładu nie jest znany. Przypuszcza się, że ozon reaguje ze śladami metali, takimi jak żelazo czy mangan, oraz utlenia związki organiczne zawarte w fazie rozproszonej [6]. Kinetyka tego rozkładu jest zależna od wielu parametrów takich jak: szybkości procesu wymiany masy, powierzchni właściwej fazy z jaką ozon ma styczność, kinetyki reakcji z komponentami organicznymi znajdującymi się w fazie stałej. Alebic-Juretic i wsp. [6,8] rozważali perspektywę samooczyszczania atmosfery pod wpływem ozonu. Ich obserwacje mają także znaczenie dla oceny przydatności ozonu w remediacji gleby skażonej czynnikami organicznymi.

Ozonu użyto z powodzeniem do degradacji WWA w warunkach polowych [10]. Reagent wprowadzono do gleby za pośrednictwem wkopanych pionowych iniektorów. Wyznaczono zasięg reagenta oraz wpływ wilgotności złoża na szybkość rozkładu ozonu. Remediacji poddano kilka rodzajów gleb (skażonych fenantrenem, pirenem oraz hryzenem). Stwierdzono, że można stosować bezpośrednio ozonowanie do usuwania wyżej wymienione zanieczyszczenie z różnych gleb. Przeprowadzono również ocenę ekonomiczną procesu. Stwierdzono, że koszty remediacji tą metodą są porównywalne z kosztami metod dotychczas stosowanych. Inne badania polowe potwierdziły skuteczność ozonu w usuwaniu WWA oraz chlorowych pochodnych węglowodorów aromatycznych [11]. Zauważono jednak problemy z transportem ozonu przez warstwy ziemi o różnej przepuszczalności. Stwierdzono, że redukcji uległy również zanieczyszczenia, które dostały się do wód gruntowych.

### **IV. POSUMOWANIE**

Ozon z powodzeniem został użyty do neutralizacji zanieczyszczeń organicznych w różnego typu matrycach. Wykazano, że z dobrym skutkiem usuwa WWA oraz chlorowcopochodne węglowodorów z gleb w warunkach laboratoryjnych oraz w testach polowych. Podobieństwo

struktury opisanych wyżej związków do pestycydów powala na postawienie tezy, że pestycydy będą również ulegać rozkładowi w środowisku glebowym. Testy polowe pokazały problemy z dystrybucją ozonu w warstwach gleby o różnej przepuszczalności. Na podstawie zabranej literatury wydaje się być zasadne poszukiwanie takiej metody dostarczania ozonu, która zagwarantuje równomierną dystrybucję tego czynnika w całej masie oczyszczanej gleby. Dobrym rozwiązaniem może być tu zastosowanie procesu fluidyzacji. Fluidyzacja to proces zapewniający optymalne warunki wymiany masy między gazem nośnym a złożem. W strumień gazu nośnego, którym może być powietrze, łatwo można wprowadzić ozon. Zastosowanie tego procesu wiąże się niestety z dodatkową operacją zebrania skażonej warstwy gleby. Niewątpliwie podniesie to koszty oczyszczania, ale zabezpieczy teren przed wtórnym skażeniem np. wód gruntowych. Prosta konstrukcja aparatów do fluidyzacji w połączeniu z znacznym zmniejszeniem rozmiarów i energochłonności nowoczesnych generatorów ozonu pozwala na postawienie tezy, że proponowaną metodę można użyć bezpośrednio w terenie.

## V. LITERATURA

1. Biń A.: Zastosowanie ozonowania oraz procesów pogłębionego utleniania do uzdatniania wody pitnej i oczyszczania ścieków w Polsce. Pomorskie Tow. Nauk. Ochrony Środowiska. s. 7-25. 1999.
2. Krosowiak K., Śmigiełski K., Dziugan P.: Możliwości zastosowania ozonu w przemyśle spożywczym. Przemysł Spożywczy. s. 26-29. 2007.
3. Morrisom R., Boyd R.: Chemia Organiczna. PWN. s. 269-337. 1996.
4. Bziuk M.: Pestycydy występowanie oznaczenie i unieszkodliwianie. WNT. s. 240-263. 2001.
5. Hapeman-Somich C.: Chemical degradation of pesticide wastes. Materiały ACS Symp. Ser. No. 510 (Pesticide Waste Management) Red. J.B. Bourke i in. American Chemical Society. s. 157-165. 1992.
6. Alebi-Jureti A., Cvita T., Klasinc L.: Kinetics of heterogeneous ozone reactions. Chemosphere 41. s. 667-670. 2000.
7. Madronich S., Kenzie R.L., Caldwell M.M., Bjoern L.O.: Changes in ultraviolet radiation reaching the Earth's surface. Ambio 24. s. 143-152. 1995.
8. Alebic-Juretic A., Cvitas T., Klasinc L.: Heterogeneous polycyclic aromatic hydrocarbon degradation with ozone on silica gel carrier. Environ. Sci. Technol. 24. s. 62-66. 1990.
9. Bailey S.: Ozonation in Organic Chemistry. Academic Press: New York. 1982.
10. Masten S., Davies S.: Efficiency of in-situ for the remediation of PAH contaminated soils. Journal of Contaminant Hydrology. s. 327-335. 1997.
11. Bruce K., Marvin S., Fluor D.: In-situ Chemical Oxidation of Pentachlorophenol and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: From Laboratory Tests to Field Demonstration. Oxidation Technologie. s. 383-388. 1997.

## POSSIBLE USE OF OZONE TO REMOVE PESTICIDES FROM CONTAMINATED SOIL

### Summary

*Methods to obtain ozone and its physicochemical properties were described. The ozonation process was proposed as a method of remove pesticides from contaminated soil. Suggested neutralization method of pesticides in contaminated soil with ozone, it can be competitive purification method of this type of pollutants. The fluidization process was proposed as a method of providing ozone to the soil.*

**Key words:** pesticides, soil, contamination, ozone, remediation, reclamation