



## **Rozkład pestycydów metodą Fentona z wykorzystaniem $MgO_2$**

*Iwona Skoczko*  
*Politechnika Białostocka*

### **1. Wstęp**

Pestycydy są aktywnymi substancjami i produktami o naturalnej zdolności niszczenia lub kontroli szkodliwych lub niepożądanych organizmów, takich jak szkodniki czy chwasty. Są środkami toksycznymi dla gryzoni, organizmów wodnych i pszczoł jak również dla ludzi [25, 28]. Przeteterminowane lub niewykorzystane stają się bardzo niebezpiecznymi odpadami, które niewłaściwie składowane przedostają się do środowiska powodując zagrożenie wszystkich form życia [1, 21]. Wiele tych związków wykazuje działanie mutagenne, kancerogenne i teratogenne, co przyczynia się do powstawania wielu chorób [25, 31].

Przeteterminowane i nieprzydatne środki ochrony roślin od początku lat 60-tych składowano w tzw. mogilnikach. Po wypełnieniu mogilników nieraz kontynuowano ich składowanie tuż obok w miejscach do tego nie przygotowanych i nie odpowiadających podstawowym warunkom bezpieczeństwa. Znaczne stężenia środków wykrywane są łącznie z produktami ropopochodnymi [21, 23]. Trudności pogłębiają się z każdym rokiem, ponieważ wciąż przybywa preparatów, które aktualnie się przeteterminowały i wymagają utylizacji. Dlatego nieustannie poszukuje się nowszych i tańszych metod unieszkodliwiania pestycydów. Literatura podaje informacje o wielu próbach usuwania środków ochrony roślin metodami chemicznymi [6, 18, 31], fizyko-chemicznymi [12, 15, 29, 32] i biologicznymi [1, 10, 12, 24, 30]. Dotyczą one detoksykacji pestycydów z grupy węglowodorów chlorowanych, fosforoorganicznych, insektycydów, herbicydów triazynowych. Są to preparaty obecnie wycofane

z obrotu handlowego, nie dopuszczone do stosowania i składowane w mogilnikach.

Alternatywą, dla dotychczas stosowanych metod, mogą stać się techniki AOP (Advanced Oxidation Processes) jak metoda Fentona, wykorzystywane w technologii oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów ściekowych. Skuteczną metodą okazała się reakcja Fentona zachodząca przy wykorzystaniu nadtlenu wodoru i jonów żelaza, jako katalizatora procesu. Reakcja prowadzi do katalitycznego rozkładu nadtlenu wodoru w obecności jonów  $Fe(II)$  lub  $Fe(III)$ , w wyniku którego generowane są reaktywne rodniki hydroksylowe  $OH^\bullet$  o bardzo wysokim potencjale utleniającym wynoszącym 2,8 V [5]. Odczynnik Fentona jest efektywnym utleniaczem wielu substancji organicznych i prawie wszystkie związki organiczne zawierające wodór mogą być utleniane przez rodniki hydroksylowe, wytwarzane w reakcji Fentona [2, 5]. W prowadzonych badaniach w Hiszpanii [10, 11] nad rozkładem tą metodą m.in. Acrinatrinu, Endusulfanu, Metamidofosui Propamocarbu osiągnięto wysokie (ponad 80%) efekty zmniejszenia początkowych zawartości utlenianych związków. Praktyczne wykorzystanie reakcji Fentona do podczyszczania ścieków przemysłowych z ubojni, konserwacji drewna, zakładów produkujących barwniki lub chemikalia [6, 34].

Badania nad poszukiwaniem alternatywnych źródeł  $H_2O_2$  wykazują, że źródłem nadtlenu wodoru może być  $MgO_2$  [22], co znacznie obniża koszt prowadzenia procesu w porównaniu do wykorzystania cz.d.a.  $H_2O_2$ . Barbusiński [2, 22] wykorzystywał nadtlenek magnezu do utleniania barwnych ścieków przemysłowych.

Omawiana modyfikacja metody Fentona polega na dodaniu do badanego medium w warunkach mieszania nadtlenu magnezu ( $MgO_2$ ). Następnie należy zakwasić środowisko, do pH 2,5–5,0 i zaaplikować do roztworu związek żelaza (II) lub (III). W środowisku kwaśnym z nadtlenu wapnia bądź nadtlenu magnezu uwalniany jest  $H_2O_2$ , który w reakcji z jonami  $Fe^{2+}$  bądź  $Fe^{3+}$  wytwarza rodniki hydroksylowe, o bardzo wysokim potencjale utleniającym. Istotną cechą pozwalającą na wydajne wykorzystanie metody w procesie Fentona powodujące powstawanie większej ilości rodników hydroksylowych ( $OH^\bullet$ ) jest stopniowe uwalnianie  $H_2O_2$  z  $MgO_2$ . [2, 22] Zmodyfikowaną reakcją Fentona przy pozyskaniu  $H_2O_2$  z  $MgO_2$  stosuje się przede wszystkim do oczyszczania stężonych ścieków przemysłowych, głównie odpornych na biode-

gradację, co prowadzi do uzyskania dużej sprawności rozkładu zanieczyszczeń organicznych, związków toksycznych lub barwników, znajdujących się w ściekach. Zastosowanie  $MgO_2$  w badaniach środowiskowych jest bezpieczniejsze niż cz.d.a.  $H_2O_2$ , ponieważ uwalnianie agresywnego  $H_2O_2$  zachodzi wyłącznie w wodnym i silnie zakwaszonym środowisku. Przechowywanie  $MgO_2$  i bezpośredni z nim kontakt nie stwarza takich zagrożeń jak  $H_2O_2$ .

W związku z opisywanymi zaletami metody Fentona przy zastosowaniu alternatywnych źródeł  $H_2O_2$  obiecującym wydało się przeprowadzenie badań nad rozkładem tą metodą wybranych przeterminowanych pestycydów jako rozwiązania tańszego, bezpiecznego dla środowiska i skutecznego.

## 2. Materiał i metodyka

Badania przeprowadzono na Politechnice Białostockiej w laboratorium Katedry Technologii w Inżynierii i Ochronie Środowiska. Postawiono cel badań jako analizę skuteczności utylizacji wybranych przeterminowanych pestycydów metodą Fentona przy zastosowaniu  $MgO_2$  jako alternatywnego źródła  $H_2O_2$ , dobór optymalnej dawki  $MgO_2$  oraz możliwość zastosowania metody do większej ilości rozkładanych preparatów.

Do badań nad rozkładem pestycydów wytypowano następujące chemiczne środki ochrony roślin, którym upłynął termin przydatności do użycia:

- herbicyd Roundup 360 SL(substancja aktywna glifosat N-fosfometylo-glicyna 360g/l)
- insektycyd Bravo 500 SC (substancja aktywna chlorotalonil 500g/l)
- fungicyd Dithane NeoTec 75WG (substancja aktywna mancozeb 75%).

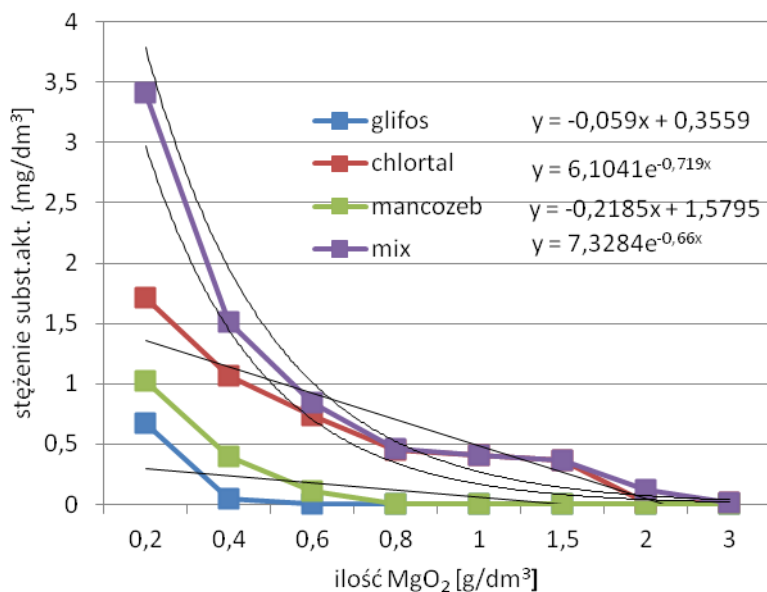
Preparaty w ilości 100 mg substancji aktywnej (s.a.) rozcieńczano w  $1\text{ dm}^3$  wody wodociągowej w prostych becznieniowych reaktorach. Doświadczenia prowadzono początkowo w obecności pojedynczych preparatów, a następnie ich mieszaniny. Do mieszaniny wodno-pestycydowej wprowadzano następnie odczynnik Fentona sporządzony na bazie  $MgO_2$ ,  $H_2SO_4$  w celu obniżenia pH do około 3 oraz  $FeSO_4$  jako katalizatora procesu. Badania prowadzono dla następujących ilości  $MgO_2$ : 0,2,

0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,5, 2,0 i 3,0 g, by ustalić dawkę najbardziej optymalną i ekonomiczną do wykorzystania w procesie. Mieszanie zawartości reaktorów umożliwiały mieszadła magnetyczne. Najbardziej optymalny czas mieszania, tj. 120 minut, został ustalony w oparciu o wcześniejsze badania nad klasyczną reakcją Fentona. Po mieszanii substratów z odczynnikiem Fentona próby neutralizowano  $Ca(OH)_2$ , odstawiano do sedymentacji, następnie filtrowano przez sączki celulozowe w celu pozbycia się osadów poreakcyjnych.

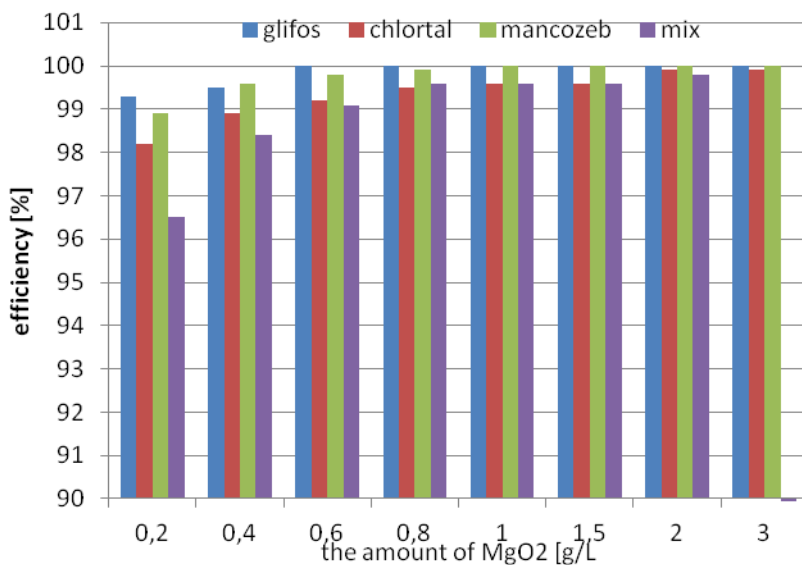
We wszystkich próbkach badano następujące parametry zanieczyszczeń: barwa, odczyn, mętność, formy azotu (azot amonowy, azot azotanowy (III), azot azotanowy (V), azot ogólny Kiejdahla), formy fosforu (fosfor ogólny, fosforany), substancje aktywne środków ochrony roślin, OWO, ChZT-Cr [8]. Analizy wykonywano wykorzystując spektrofotometr ze zmienną długością fali, atomowa spektrometrię absorpcyjną (OWO) oraz substancje aktywne metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną i derywatyzacją postkolumnową. Rozdzielenia dokonano na kolumnie kationowymiennej  $K^+$  z zastosowaniem buforu fosforanowego o pH 1,5 jako eluentu.

### 3. Wyniki i dyskusja

Uzyskane wyniki badań nad skutecznością zastosowania metody Fentona do usuwania chlorotalonilu, zawartego w pestycydie Bravo 500 SC, glifosatu będącego substancją aktywną herbicydu Roundap 360 SL oraz mancozebu znajdującego się w fungicydzie Dithane NeoTec zostały przedstawione na wykresach 1 i 2. Można zauważyć, że we wszystkich przypadkach efekt usuwania preparatów przekraczał 96,0%, co może świadczyć o tym, że odczynnik Fentona jest bardzo obiecującym reagentem do degradowania pestycydów. Warto zwrócić uwagę, iż wybrane trzy pestycydy stanowiły przykłady różnych grup preparatów. Ich rozkład i toksyczność zależała od ich trwałości w środowisku i podatności na naturalne procesy biodegradacji.



**Rys. 1.** Pozostałości pestycydów w układzie poreakcyjnym  
**Fig. 1.** Pesticide residues in the post-reaction solution



**Rys. 2.** Efektywność rozkładu wybranych pestycydów  
**Fig. 2.** Degradation efficiency of studied pesticides

Równie skutecznie reakcja przebiegła dla pojedynczych preparatów jak i ich mieszaniny. Rozpuszczenie w roztworze wodnym 3 x 100 mg różnych substancji aktywnych wymagało większych dawek środka utleniającego w porównaniu do reakcji z pojedynczą substancją. Zależność ta wykazywała wzrost zależny od dawki nadtlenu magnezu. Zauważono charakter liniowy dla glifosu ( $y = -0,059x + 0,355$ ) i mankozebu ( $y = -0,218x + 1,579$ ) oraz wykładniczy dla chlorotalonilu ( $y = 6,104e^{-0,71x}$ ) i mieszanki preparatów ( $y = 7,328e^{-0,66x}$ ). Najniższa dawka wyrażała ilość  $MgO_2$ , jaką zastosował Barbusiński [6, 35] do rozkładu ścieków barwnych. Nie sprawdziła się ona przy utlenianiu pestycydów. Było to powodem podania kolejnych dawek aż do granicy usunięcia preparatów z roztworów poniżej stężenia 0,1mg/l wymaganego przez przepisy środowiskowe [35, 36].

Preparatem o najniższej trwałości okazał się glifosat grupy fosfonianów. Zgodnie Rocznikiem Statystycznym [27] jest on najczęściej stosowanym herbicydem, a jego zużycie ciągle wzrasta. Obecnie stosuje się ponad 90 preparatów handlowych zawierających ten herbicyd, przy czym preparaty te są na ogół znacznie bardziej toksyczne niż ich substancja czynna, czyli glifosat, i to ze względu na zawarte w nich związki powierzchniowo czynne i substancje nośnikowe.

Z wcześniejszych badań [3, 7] wynika, że jest on herbicydem bardzo mało toksycznym oraz nie kumuluje się w łańcuchu pokarmowym. Niebezpieczny dla środowiska jest Roundap. Udowodniono, iż glifosat rozkłada się w środowisku 5 dni [3], ale już Roundap do połowicznego rozkładu potrzebuje 45–60 dni, okres ten w warunkach specyficznych wydłuża się do 360 dni. W środowisku naturalnym rozproszony przez wiatry i rozcieńczony w wodzie, w zależności od temperatury, dostępu tlenu, rodzaju i ilości mikroorganizmów oraz rodzaju gleby utrzymuje się nawet przez okres 1,5–2 lat. Glifosat szczególnie szybko adsorbuje się w glebie, jest rozkładany bardzo łatwo przez organizmy glebowe, ulega hydrolizie w wodzie, fotolizie i rozkładowi z wykorzystaniem procesów fotosyntezy. [26]. Rozkład Roundapu wymaga trudniejszych procesów. Newton [19] udowodnił, iż ulega sorpcji na węglu aktywnym. Wg Beck [4] fotodegradacja skraca czas jego półrozkładu do 14–30. Zgodnie z badaniami Acquarell [1] nie ulega jednak fotolizie. Krzyśko-Łupicka [16] utrzymuje, iż jest on degradowany prawie wyłącznie pod wpływem wytwarzanych przez drobnoustroje enzymów, gdy kowalen-

cyjne wiązanie C-P jest odporne na czynniki chemiczne, fotolityczne i termiczne. Przeprowadzone badania nad rozkładem glifosatu metodą Fentona przeczą temu stwierdzeniu. Odczynnik utleniający okazał się niezwykle skutecznym środkiem pozwalającym na rozkład glifosatu w 100% już przy dawce 0,6 g  $\text{MgO}_2/\text{l}$ . Najniższa zastosowana dawka tj. 0,2 g  $\text{MgO}_2/\text{dm}^3$  pozwoliła na utlenienie ponad 99 mg wprowadzonego preparatu. Niepewność budziły wątpliwości, czy odczynnik Fentona rozłożył tylko glifosat, który zgodnie z wcześniejszymi badaniami należy do grupy środków łatwo rozkładanych, czy unieszkodliwieniu uległy również substancje nośnikowe Roundap, które potęgowały działanie substancji aktywnej. Z uwagi, iż producent zastrzegł pełen skład preparatu, rozkład cieczy badano metodą pośrednią analizując inne parametry jak fosfor ogólny, azot ogólny, ChZT-Cr oraz OWO. Wykonane eksperymenty pozwoliły zauważyć, iż azot ogólny nie był z roztworów usuwany, natomiast można było obserwować przemiany poszczególnych form związków azotowych. O ile w pierwszej próbie znajdowano jeszcze nieznaczne ilości azotu organicznego, to przy dawce 0,6 g  $\text{MgO}_2/\text{dm}^3$  obecne były głównie tlenki azotu. Potwierdza to badania Vereecken [33], iż wiązanie N=C jest stosunkowo nietrwałe. Zgodne z Krzysko-Łupicką [16] wiązanie C-P powinno być trwalsze. Przeprowadzone eksperymenty potwierdziły jej przypuszczenia. W próbach, w których już nie wykazywano obecności substancji aktywnej glifosatu wciąż pojawiał się fosfor ogólny, przy niskim stężeniu tlenków fosforu. Dawka 1 g  $\text{MgO}_2/\text{dm}^3$  doprowadziła do pełnego zerwania wiązania kowalencyjnego C-P i pojawieniu znacznych ilości fosforanów odpowiadających stężeniu fosforu ogólnego. Te obserwacje zbieżne były z obecnością wiązań organicznych wykrywanych dzięki ChZT-Cr oraz OWO. Formy organiczne nie były znajdowane w próbie przy utlenieniu jej odczynnikiem Fentona z 1 g  $\text{MgO}_2/\text{dm}^3$ .

Równie szybki rozkład zauważono przy utlenianiu innego chemicznego środka ochrony roślin, Dithane, którego substancją aktywną jest mancozeb. Jest on fungicydem z grupy ditiokarbaminianów wykorzystanym w 16 preparatach zarejestrowanych w Europie. Producenci zakwalifikowali go jako bardzo toksyczny dla organizmów wodnych, ale wcale nietoksyczny dla pszczoł i ptaków. W literaturze rzadko można spotkać informacje dotyczące rozkładu większości środków grzybobójczych, w tym mancozebu. Producenci podają, iż połowiczny rozkład mancozebu waha się w zależności od warunków zewnętrznych 7–15 dni.

Kidd [14] podaje, iż może on utrzymywać się na roślinach 45–72 dni. Mancozeb ulega w środowisku hydrolizie, fotolizie, absorpcji w glebie i rozkładowi przez organizmy glebowe [9]. Nie ulega migracji w glebie, ale w wodzie może być transportowany na znaczne odległości. Z wiatrem może się też przemieszczać w postaci *spray drift*. Poddanie mancozebu fotolizie w warunkach bezwodnych w badaniach Houeto [11] nie przyniosło rezultatów, natomiast wodna fotoliza pozwoliła na jego rozkład w ciągu 3 godzin. Kaars [13] twierdzi, iż najskuteczniejszą metodą eliminacji mancozebu ze środowiska są naturalne procesy życiowe organizmów. Pełna mineralizacja mancozebu była obserwowana jedynie w niesterylnej glebie, a o jego rozkładzie świadczył podwyższone stężenie  $CO_2$ . Według Lyman [17] rozkładowi sprzyjają warunki anaerobowe.

Przeprowadzone badania nie potwierdzają tego spostrzeżenia, gdyż realizowane były w środowisku wysokiego potencjału redox w granicach 2,5 V. wykorzystanymi procesami utylizacji były procesy utleniania. Mancozeb stosunkowo szybko zareagował na odczynnik fentona i uległ całkowitemu rozkładowi przy dawce  $1 \text{ g } MgO_2/dm^3$ . Niższe badane dawki również były bardzo skuteczne, ponieważ pozwoliły na jego usunięcie z układu w prawie 99% przy najniższej ilości substancji utleniającej. Wymagane Rozporządzeniem MŚ w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [36]  $0,1 \text{ mg}$  pozostałości zostało osiągnięte przy dawce  $0,4 \text{ g } MgO_2/dm^3$ . Mancozeb w swojej budowie nie zawiera fosforu, zatem analizując rozpad wiązań wewnętrznych uwagę poświęcono wiązaniu kowalencyjnemu spolaryzowanemu C-N. Całkowite rozerwanie tego układu trwało dłużej niż usunięcie mancozebu. Azot organiczny obserwowany był w próbie jeszcze przy dawce  $1 \text{ g } MgO_2/dm^3$ , natomiast przy kolejnej dawce  $1,5 \text{ g } MgO_2/dm^3$  pojawiły się tlenki. Obserwacje rozkładu połączeń organicznych świadczyły, jak w poprzednim przypadku, o zerwaniu kluczowego wiązania, co w przypadku mancozebu wynosiło  $1,5 \text{ g } MgO_2/dm^3$ .

Ostatnim z badanych pestycydów był Bravo 500SC, którego substancją aktywną był chlorotalonil. Jest on insektycydem z grupy chloroorganicznych, wykorzystanym w ponad 40 preparatach zarejestrowanych w Europie. Zdarza się, że preparat może być zanieczyszczony Heksachlorobenzenem (HCB), związkiem zaliczanym do trwałych zanieczyszczeń organicznych – POP (ang. *persistent organic pollutant*). Jego zawartość jest limitowana i wynosi zgodnie ze specyfikacją Organizacji



Narodów Zjednoczonych ds. Wyżywienia i Rolnictwa (FAO) maksymalnie 0,04 g/kg [37]. Drugim istotnym zanieczyszczeniem Bravo jest Dekachlorobifenyl (DCB). Jego zawartość też jest limitowana i wynosi zgodnie ze specyfikacją FAO maksymalnie 0,03 g/kg [38]. W śladowych ilościach mogą występować także dioksyny i substancje dioksynopodobne. W związku z powyższym chlorotalonil został zakwalifikowany do II/III klasy toksyczności. LD50 wynosi 500 mg/kg masy ciała i jest znacznie mniejsza niż dwóch poprzednich preparatów. Chlorotalonil jest umiarkowanie trwały. W uprawianych glebach przepuszczalnych okres półtrwania wynosi od 1 do 3 miesięcy. Wzrost wilgotności gleby lub temperatury zwiększa stopień degradacji chlorotalonilu. Nie ulega fotolizie na powierzchni gleby [20]. Charakteryzuje się on wysokim stopniem adsorpcji w glebie i niską mobilnością. W wodzie ulega hydrolizie. Rozkłada się w warunkach zasadowych, ale jest stabilny w mediach neutralnych i kwaśnych. [26] Głównym produktem rozkładu jest SDS-3701 (4-hydroksy-2,5,6-trichloroisophthalonitrile), który okazał się być 30 razy bardziej toksyczny niż substancja pierwotna i bardziej trwały w środowisku. Ngan i współpracownicy [20] badali rozkład w glebie chlorotalonilu. Stwierdzili, że związek rozkładał się szybko, bo już 4 dni po spryskaniu nim gleby. Eksperymenty prowadzone były w lasach tropikalnych i na efekt końcowy wpływały wysoka wilgotność i podwyższona temperatura. Reakcja Fentona również przebiega w podwyższonej temperaturze, w warunkach silnie utleniających oraz w roztworach wodnych, gdzie związek może hydrolizować bez ograniczeń. Sharom ze współpracownikami [28] dowiódł, iż chlorotalonil ulega sorpcji zarówno w glebie jak i na węglu aktywnym. Mak [18] udowodnił, iż chlorotalonil można usuwać z wody przy pomocy ozonu, UV oraz  $TiO_2$ . Zgodnie z przeprowadzonymi badaniami w ramach niniejszej pracy również skuteczna okazała się modyfikowana metoda Fentona z wykorzystaniem  $MgO_2$ . Chlorotalonil jako przedstawiciel chlorowcopochodnych trudniej ulegał degradacji w porównaniu do mancozebu i glifosatu. Wymagał 3-krotnie większej dawki na utlenienie niż glifosat i 2-krotnie większej niż mancozeb. Usunięcie chlorotalonilu z roztworu do wartości dopuszczalnych zapewniło dodanie 2,0 g  $MgO_2/dm^3$ . W prowadzonych badaniach nie uzyskano pełnego rozkładu związku. Analizując mechanizm degradacji związku obserwowano zmiany form związków azotu w czasie utleniania oraz form organicznych. Badania fosforu nie były konieczne, gdyż nie występuje

w składzie związku. W cząsteczce związku nie występuje silne wiązanie C-N, atomy azotu na skutek utleniania uległy szybkiemu odłączeniu od cząsteczki, dlatego oznaczenia analityczne badanego roztworu pozwoliły zauważyć szybką przemianę azotu organicznego w tlenki azotu. Uwolnienie azotu zauważono już przy dawce  $1 \text{ g } MgO_2/dm^3$ . Niemniej łańcuch organiczny nie został rozerwany i w wodzie wciąż wykazywano obecność chemicznych form organicznych. Zależność ta była wprost proporcjonalna do degradacji substancji aktywnej.

W środowisku naturalnym na terenach objętych gospodarką rolną pestycydy i pozostałości nie występują pojedynczo. Uprawy są zaprawiane środkiem grzybobójczym, a następnie regularnie nim spryskiwane przeciwko parchowi oraz innym chorobom grzybowym. Jednocześnie na tych samych uprawach może się pojawiać przędziorek lub inne insekty ssące, które należy odpędzić środkiem owadobójczym. Preparaty chwastobójcze często są włączane w czasie okresu wegetacyjnego do usuwania zbędnej roślinności zakłócającej wzrost rośliny właściwej. Dlatego ostatnią serię badań prowadzono na mieszance trzech preparatów. Analityczne badanie stężeń poszczególnych preparatów metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną nie wykazało powstawania związków, które mogłyby być produktami reakcji mieszaniny glifosatu, mancozebu i chlorotalonilu. Do utlenienia mieszaniny wprowadzono dawki z założenia 3-krotnie wyższe niż wyjściowe dla pojedynczych preparatów. Okazało się, że odczynnik Fentona sporządzony na bazie  $MgO_2$  wykazuje się równie skutecznym działaniem jak w przypadku pojedynczych środków. Na skutek wzajemnego mieszania fungicydu, herbicydu i insektycydu nie powstawały pochodne produkty organiczne, które były wykryte za pomocą HPLC z detekcją fluorescencyjną i derywatyzacją postkolumnową. Mechanizm rozkładu związków był taki sam jak dla pojedynczych preparatów. Najmniej trwały w środowisku glifosat został rozłożony jako pierwszy przy dawce  $0,6 \text{ g } MgO_2/dm^3$ , następnie degradacji uległ mancozeb przy dawce  $1,6 \text{ g } MgO_2/dm^3$ , a na końcu chlorotalonil, który nie został usunięty całkowicie z układu podobnie jak w przypadku badań na pojedynczym preparacie.

## 4. Podsumowanie

Metody alternatywnego utleniania, do których należy metoda Fentona i jej warianty są technologiami o niebagatelnym znaczeniu dla środowiska. Są metodami ukierunkowanymi na utlenianie trudno degradowanych związków organicznych. Usprawniają procesy fizyko-chemiczne jednocześnie zachodzące w roztworach poddanych utlenianiu. Niektórzy autorzy [2, 18] twierdzą że warianty metody Fentona wykorzystujące dodatkowe naświetlania czy alternatywne źródła  $H_2O_2$  są bardziej efektywne od metody bazowej. Ponieważ efekt końcowy, tj. całkowite utlenienie substancji organicznej do związków prostych jest osiągnięty w każdym z wariantów, ostatecznie pod uwagę należy brać koszty całkowite przeprowadzenia utleniania. Przeprowadzone badania udowodniły, iż metodą Fentona z wykorzystaniem  $MgO_2$  jako źródła  $H_2O_2$  można utleniać przeterminowane pestycydy (pozostałości w glebie, wodzie jak też resztki z pojemników). Związki fosforoorganiczne i karbaminiany są utleniane w 100%, natomiast związków chlorowcowych nie można utlenić całkowicie. Niemniej okazało się, że suma badanych związków dała w wodzie pozostałość dopuszczaną przez prawodawstwo [36], tj. 0,1 mg/L. Zatem efekt rozkładu został osiągnięty. Jednak przeprowadzenie metody Fentona w opisanym w pracy układzie generowało relatywnie wysokie koszty inwestycyjne z uwagi na znaczne zużycie  $MgO_2$ . Porównania wysokości nakładów inwestycyjnych dokonano na podstawie porównania cen substratów wykorzystanych w tradycyjnej metodzie Fentona oraz modyfikowanej z wykorzystaniem  $MgO_2$ . Ponieważ jest on kompozytem stosunkowo droгим (koszt 200 g kształtuje się w granicach 60 euro) w stosunku do tradycyjnie używanego do procesu  $H_2O_2$  (30 L o stężeniu 35% kosztuje 15 euro), nie istnieje ekonomiczne uzasadnienie potrzeby używania środka droższego.

## Literatura

1. **Acquavella J.F., Alexander B.H., Mandel J.S., et al.:** *Exposure misclassification in studies of agricultural pesticides: insights from biomonitoring.* Epidemiology 17(1), 69–74 (2006).
2. **Barbusiński K., Kościelniak H.:** *Rozkład zanieczyszczeń przemysłowych za pomocą reakcji Fentona.* Chem. Inż. Ekol., t. 4, nr 2, 153–162 (1997).
3. **Baylis A.D.:** *Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects.* Pestic. Manage Sciences; 56 (2000).

4. **Beck A.E.:** *Glyphosate residues in surface water following*. Inland Waters Directorate, 34, 10–14 (1987).
5. **Bigda R.J.:** *Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment*. Chemical Engineering Progress 12, 62–66 (1995).
6. **Budulska M., Biń A.K.:** *Zastosowanie wybranych metod pogłębionego utleniania do unieszkodliwiania ścieków agrochemicznych*. Inżynieria i aparatura chemiczna, Nr 5s, 29–31 (2006).
7. **Cox C.:** *Glyphosate (Roundup)*. J. Pesticide Reform, 18, 3–16 (1998).
8. **Dąbrowski W., Puchlik M.:** *Udział frakcji ChZT w ściekach mleczarskich w oczyszczalni stosującej intensywne usuwanie związków węgla, azotu i fosforu*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 12, 735–746 (2010).
9. **Engst, R., Schnaak W.:** *Studies on the metabolism of the ethylenebisdithiocarbamate fungicides maneb and zineb*. Z. Lebensm. Unters. Forsch., 143 (2) (1970).
10. **Heinrich S.:** *Biological purification of HCH contaminated waters by mixed cultures under aerobic and anaerobic conditions*. III HCH Forum, Bilbao, Hiszpania, 1994.
11. **Houeto, P., Bindoula G., Hoffman J.R.:** *Ethylene-bis-di-thio-carbamates and ethylenethiourea: possible human hazards*. Environ. Health Perspec., 103 (1995).
12. **Ignatowicz K., Puchlik M.:** *Złoza biologiczne jako alternatywa oczyszczania małych ilości ścieków*. Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1385–1404 (2011).
13. **Kaars S.A., Vonk J.W.:** *Decomposition of bisdithiocarbamates and metabolism by plants and microorganism*. Abstr. 033, 3rd, Internat. Congress pest. Chem., 1974.
14. **Kidd H., James D.R.:** *The Agrochemicals handbook*. Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK, 1991.
15. **Kouras A., Zouboulis A., Samara C., Kouimtzis T.:** *Removal of pesticides from surface waters by combined physicochemical processes. Part I: Dodine*. Chemosphere Vol: 30, Issue: 12, 2307–2315 (1995).
16. **Krzysko-Łupicka T., Grata K.:** *Ekologiczne skutki działania herbicydu fosforoorganicznego na diazotrofy glebowe w okresie jesiennym*. Proceedings of ECOpole, Vol. 1, No. 1/2 (2007).
17. **Lyman, W. R.:** *The metabolic fate of Dithane M-45 (coordination product of zinc and manganous ethylene bisdithiocarbamate)*. International Symposium on Pesticide Terminal Residues, Israel, London, Butterworth, 1971.
18. **Mak M.K.S., Hung S.T.:** *Toxicity reduction of water polluted with pesticides by advanced oxidation technologies*. Environmental Science and Technology 14 (1993).

19. **Newton M., Howard K.M., Kelpsas B.R.:** *Fate of glyphosate in an Oregon forest ecosystem.* J Agric Food Chem, 32 (1984).
20. **Ngan C.K.:** *Persistence of chlorothalonil, chlorpyrifos and profenofos in the agricultural soil of Cameron Highlands.* M.Sc. Thesis, School of Environmental and Natural Resource Sciences, Faculty of Science and Technology, Malaysia National University, Bangi, 2002.
21. *Odpady związane z rolnictwem (środki ochrony roślin oraz nawozy sztuczne).* pod red. Tomasza Donieckiego, Petrologiczny Serwis Internetowy 'Kamienie', Sosnowiec, 2005.
22. Patent nr B1 198693 Sposób oczyszczania stężonych ścieków przemysłowych zwłaszcza ścieków opornych na biodegradację
23. **Piekutin J.:** *Zanieczyszczenie wód produktami naftowymi.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13 (2011).
24. **Petruska J.A., Mulling D.E., Young R.W., Collins E.R.:** *A benchtop system for evaluation of pesticide disposal by composting.* Nuclear and Chemical Waste Management, vol. 5. 177–182 (1985).
25. Raport „Pestycydy” Przedsiębiorstwo Ekologiczne INTEREKO Sp. z o.o., Opole 2006
26. **Reylea R.:** *The impact of insecticides and herbicides on the biodiversity and productivity of aquatic communities.* Ecol Appl 15(2), 618–627 (2005).
27. Rocznik Statystyczny 2011, GUS
28. **Sharom M.S., Miles J.R.W., Harris C.R., McEwen F.L.:** *Persistence of 12 insecticides in water.* Water Res. 14 (1980).
29. **Skoczko I., Ignatowicz K.:** *Dependence of sorption of phenoxyacetic herbicides on their physico-chemical properties.* Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 11, nr 4, 339–344 (2002).
30. **Skoczko I., Wiater J.:** *Próby unieszkodliwienia kwasów fenoksyoctowych w środowisku wodno-ściekowym.* Przemysł Chemiczny, R.87, nr 5, 2–4 (2008).
31. **Skoczko I.:** *Składowiska przeterminowanych środków ochrony roślin na terenie województwa podlaskiego.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 4, (2002).
32. **Skoczko I.:** *Próby zastosowania węgla pylistego do unieszkodliwiania pestycydów w ściekach.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 11, (2009).
33. **Vereecken H.:** *Mobility and leaching of glyphosate: A review.* Pest Manag Sci 61 (2005)
34. **Dębowski M., Zieliński M., Krzemieniewski M.:** *Możliwość wykorzystania odczynnika Fentona w procesach usuwania uciążliwości zapachowych powstających w sieciach kanalizacyjnych i zbiornikach bezodpływowych.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2, 19–23 (2006).

35. Ustawa z dnia 18 grudnia 2003 r. o ochronie roślin (DzU z 2004 r., nr 11, poz. 94 oraz 96 z późn. zm.)
36. Rozporządzenie MŚ w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. z 2002 r. Nr 165, poz. 45)
37. Persistent Organic Pollutants: Information on POPs, their alternatives and alternative approaches (United Nations Environmental Programme (UNEP) 1995).
38. FAO specifications and evaluations for agricultural pesticides. Chlorotalonil. Report 2009.

## **Research on Pesticide Degradation with Fenton Method Using MgO<sub>2</sub>**

### **Abstract**

The aim of the paper are experiments on old redundant chemical plant protection products degradation. The goal of research is efficiency analysis of chosen, out-dated pesticides by the Fenton-like method with MgO<sub>2</sub> as an alternative source of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, an optimal dose of MgO<sub>2</sub> choice and possibility of method's using to numerous toxic preparation. The results of experiments on efficiency of the Fenton-like method to utilization of chlorotalonil (included in the pesticide Bravo 500 SC), glyphosat (as the active substance of the herbicide Roundap 360 SL), mancozeb (the main compound of the fungicide DithaneNeoTec) and finally the mix of pesticides are shown in graphs let us notice that in the each case the utilization's effect reaches the level of 96.0%, what might be the proof that the Fenton reagent is enough strong and very useful to pesticide degradation. On the other hand Fenton-like method in described in this article conditions may generate relatively high costs of capital expenditure. This conclusion let us continue experiments and look for other equally efficient but cheaper method.