

Maciej BALAJEJDER<sup>1</sup>, Piotr ANTOS<sup>1</sup>, Radosław JÓZEFczyk<sup>1</sup>, Marcin PIENIAŻEK<sup>2</sup>, Wojciech PIĄTKOWSKI<sup>3</sup>

e-mail: maciejb@univ.rzeszow.pl

<sup>1</sup> Katedra Chemii i Toksykologii Żywności, Wydział Biologiczno-Rolniczy, Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów

<sup>2</sup> Katedra Gleboznawstwa, Chemii Środowiska i Hydrologii, Wydział Biologiczno-Rolniczy, Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów

<sup>3</sup> Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska, Rzeszów

## Metoda remediacji gleby skażonej DDT i ocena stopnia skuteczności procesu z wykorzystaniem organizmów testowych

### Wstęp

Na mocy ustaleń *Konwencji Sztokholmskiej* [PAN Germany, 2009], regulacji międzynarodowych i krajowych, m.in. *Krajowego Planu Gospodarki Odpadami* [KPGO, 2010] polska administracja zobowiązała się do zlikwidowania zapasów przeterminowanych środków ochrony roślin oraz innych wysoce toksycznych substancji. Jednak problem zagospodarowania tych groźnych odpadów stanowił duże wyzwanie. W Polsce na skutek niewłaściwego przechowywania przeterminowanych środków ochrony roślin wystąpiły liczne przypadki skażenia gleb otaczających składowiska zlokalizowane na terenie całego kraju.

Do końca 2016 roku [KPGO, 2010] należy poddać remediacji tereny skażone, co w większości przypadków sprowadza się do usunięcia skażonej gleby i przewiezienia jej na składowiskach odpadów niebezpiecznych. Takie rozwiązanie wiąże się z dodatkowymi kosztami transportu oraz koniecznością oczyszczania odcieków.

Oprócz składowania na składowiskach odpadów niebezpiecznych nie ma opracowanych, sprawdzających się w skali technicznej metod dedykowanych detoksykacji gleby skażonej pestycydami.

W przypadku związków o zbliżonej budowie chemicznej np. WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne) oraz PCB (polichlorowane bifenylole) [Masten i Davies, 1997; Choi i in., 2001; Kim i Choi, 2002; Gana i in., 2009; Javorská i in., 2009] stosuje się metody:

- fizyczne: ekstrakcje, spalanie, wityfikacje,
- chemiczne – głównie metody oparte na pogłębnym utlenianiu z wykorzystaniem generowanych w różnych warunkach rodników hydroksylowych,
- metody biologiczne, które jednak charakteryzują się niską skutecznością [Balajejder, 2009; Balajejder i in., 2013a;b].

Ozon jest alotropową odmianą tlenu występującą w warunkach naturalnych w atmosferze. Jest to wysoce reaktywne indywidualum, które podczas utleniania związków organicznych rozkłada się do tlenu cząsteczkowego. Zastosowanie ozonu w ochronie środowiska oraz technologii żywności pozwala na redukcję poziomu zagrożeń wynikających z ekspozycji na toksyczne związki chemiczne oraz patogeny [Balajejder, 2013; Antos i in., 2013].

Jednak w trakcie detoksykacji gleby z wykorzystaniem ozonu proces degradacji substancji toksycznych utrudnia silna sorpcja związków toksycznych do materii organicznej, katalityczny rozkład ozonu w kontakcie z tlenkami metali oraz ryzyko utlenienia części składowych tej matrycy. Dodatkowym problemem jest oporność niektórych substancji toksycznych na działanie ozonu (np. DDT) oraz ryzyko generowania wysoce toksycznych metabolitów podczas reakcji utleniania. Oprócz bezpośredniej reakcji ozonu z cząsteczkami zawierającymi wiązania nienasycone, możliwe jest działanie pośrednie polegające na generowaniu wysoce reaktywnego rodnika hydroksylowego [Balajejder i in., 2013b].

W skali laboratoryjnej opracowano metodę pozwalającą na skuteczną degradację DDT oraz innych pestycydów w glebie. W trakcie detoksykacji gleby skażonej DDT prowadzono reakcję w warunkach fluidalnych. Zastosowanie techniki fluidyzacji pozwala na optymalizację wymiany masy między strumieniem gazu a oczyszczaną matrycą,

co znacznie poprawiało skuteczność procesu degradacji pestycydów [Balajejder, 2013; Balajejder i in., 2013b;d].

Do komory reaktora fluidalnego zawierającego glebę wprowadzano mieszaninę powietrza, pary wodnej oraz ozonu, co prowadziło do tworzenia rodników hydroksylowych. Doprowadzony z generatora ozonu strumień powietrza wzbogacany był w parę wodną poprzez płuczkę zawierającą wodę zalkalizowaną do *pH* 8. W tych warunkach zaobserwowano znaczną redukcję stężenia DDT w glebie. Ponadto zaobserwowano również powstawanie metabolitów rozkładu DDT takich jak DDE i DBP w ilościach śladowych [Balajejder i in. 2013b].

Kolejnym krokiem było przenoszenie skali eksperymentu do skali ¼ technicznej. W tym przypadku zastąpiono źródło pary wodnej wykorzystując w tym celu ultradźwiękowy saturator powietrza, który generował aerozol wody.

W trakcie procesu prowadzonego w skali ¼ technicznej uzyskano dostatecznie dużą ilość oczyszczonego materiału, tj. gleby, co umożliwiło dokonanie jednoznacznej oceny skuteczności stosowanej metody detoksykacji, nie tylko metodą chemiczną, lecz również metodą biologiczną zaproponowaną do tego celu przez modyfikacje znanych obecnie metod oceny toksyczności ostrej [OECD, 1984]. Zrealizowano ją poprzez skorelowanie wyników analiz spadku stężenia pestycydu w glebie w czasie procesu detoksykacji z testami biologicznymi z wykorzystaniem organizmu testowego *Eisenia fetida*.

### Badania doświadczalne

Oznaczanie pozostałości pestycydów w glebie prowadzono z wykorzystaniem metod ekstrakcyjnych oraz chromatografii gazowej [PAN Germany, 2009].

### Aparatura

Proces detoksykacji gleby realizowano w skali ¼ technicznej za pomocą reaktora fluidalnego o średnicy 15 cm. Wewnątrz komory reaktora znajdowała się siatka podtrzymująca złożę (glebę bądź inne materiały sypkie) [Balajejder i in., 2013b]. Ponadto komora zaopatrzona była manometrem różnicowym. Urządzenie to składało się również z pompy oraz rurociągu doprowadzających strumień powietrza do komory reaktora. Przepływ gazu zasilającego reaktor mierzony był za pomocą przepływomierza masowego. Rurociąg wyposażony był w system zaworów umożliwiających dozowanie ozonu do strumienia powietrza.

Ozon wytwarzany był przez generator ozonu TS-30 (*Ozone Solution Inc.*, Hull, IA, USA) o maksymalnej wydajności 30 g O<sub>3</sub>/h. Stężenie ozonu w strumieniu powietrza doprowadzanym do reaktora mierzono z wykorzystaniem detektora ozonu o zakresie 0–1000 ppm (*Medium Range Ozone Analyzer UV-106M*). System zaworów i regulowana wydajność dmuchawy oraz generatora pozwoliła na kontrolę stężenia ozonu. Generowanie rodników hydroksylowych wywołane było poprzez zasilenie strumienia gazu wlotowego w aerozol wody o *pH* 8 wytworzony przez ultradźwiękowy saturator powietrza co pozwala nawilżyć powietrze pompowane do reaktora do poziomu 5% mas.

## Metodyka

Badania rozpoczęto od wyznaczenia histerezy fluidyzacji w celu ustalenia prędkości krytycznej, co pozwoliło stosować w trakcie procesu detoksykacji minimalne przepływy gazów, pozwalające przekroczyć prędkość krytyczną fluidyzacji, aby minimalizować ilość ozonu stosowanego w procesie. Zabieg ten pozwolił na uzyskanie maksymalnych efektów jak najniższym kosztem ekonomicznym. W trakcie detoksykacji zastosowano następujące warunki: stężenie ozonu około 10 ppm, stałą temperaturę 20°C prowadzenia eksperymentów degradacyjnych, przepływy powietrza 2,4 m<sup>3</sup>/h. Tak dobrane warunki pozwoliły na zachowanie zawartości całkowitego węgla organicznego którą wyznaczono na około 5% masy przed i po przeprowadzeniu procesu.

Do monitorowania spadku stężenia pestycydów w glebie stosowano metody ekstrakcyjne pozyskiwania analitów, zaś pozyskane ekstrakty analizowano z wykorzystaniem systemu GC-MS, tj. chromatografu gazowego Varian GC-450 sprzężonego ze spektrometrem masowym MS-240 [Balawejder *in in.*, 2013b].

Do badań mających na celu określenie zmian poziomu obciążenia organizmów obecnością substancji toksycznej w glebie oraz poziomu stresu w glebie poddanej procesowi detoksykacji wykorzystano organizm testowy *Eisenia fetida*. W tym celu ocenianą glebę eksponowano przez 14 dni na organizmy testowe (trzy populacje po 60 osobników każda [OECD, 1984]).

## Wyniki badań

Proces detoksykacji prowadzony w skali ¼ technicznej okazał się wysoce skuteczny. W trakcie badań stwierdzono obniżenie stężenia DDT w glebie o 80% (stężenie początkowe 0,05% mas.) oraz nie wykryto żadnych metabolitów.

W wyniku badań stwierdzono obniżenie okresu półtrwania DDT w glebie z 30 lat w warunkach naturalnego rozkładu w glebie [Zhao *Y. in in.*, 2010] do 15 godzin w warunkach procesu.

W wyniku testów biologicznych stwierdzono, że gleba zanieczyszczona DDT była toksyczna dla organizmów testowych. Stężenie 0,05% mas. DDT w glebie było śmiertelne dla 20% traktowanych osobników. Ponadto osobniki, które przeżyły ekspozycję, nie były w dobrym stanie, co pokazuje ubytek masy (Tab. 1).

Tab. 1. Wpływ ekspozycji na glebę skażoną DDT na masę i przeżywalność *Eisenia fetida*

Parametr	Gleba KONTROL	Gleba z 0,05% mas. DDT	Gleba z 0,05% mas. DDT poddana remediacji
Czas ekspozycji [dni]	14	14	14
Liczba zwierząt przed ekspozycją [szt]	60	60	60
Liczba zwierząt po ekspozycji [szt]	60	48	58
Przeżywalność [%]	100	80	97
Średnia masa ciała zwierząt przed ekspozycją [g]	521	512	516
SD	25	27	30
Średnia masa ciała żywych zwierząt po ekspozycji [g]	532	471	619
SD	29	82	111
Ubytek/przyrost masy [%]	+2	- 8	+ 20

Proces remediacji w znacznym stopniu wpłynął na jakość gleby. Przeżywalność organizmów wzrosła do 97%. Jednocześnie średnia masa osobników należących do populacji dżdżownic eksponowanej na działanie gleby oczyszczonej uległa zwiększeniu w porównaniu do średniej masy osobników należących do populacji wystawionej na działanie zanieczyszczonej DDT gleby (Tab. 1).

## Wnioski

Udowodniono, że w trakcie badanego procesu stężenie pestycydów w glebie oraz ich wpływ na badane zwierzęta uległy zmniejszeniu.

Zaobserwowano wyraźne powiązanie pomiędzy wykrytym spadkiem stężenia pestycydu oraz stanem organizmów testowych. Jednak niewielkie różnice pomiędzy masami organizmów eksponowanych na różne rodzaje gleby skłaniają do poszukiwania bardziej subtelnych oznaczeń z wykorzystaniem testów biochemicznych np. testu szczelności błon komórkowych z pomiarem retencji czerwieni obojętnej.

## LITERATURA

- Antos P., Kurdziel A., Sadło S., Balawejder M., 2013. Preliminary study on the use of ozonation for the degradation of dithiocarbamate residues in the fruit drying process: mancozeb residue in blackcurrant is the example used. *J. Plant Prot. Res.*, **53**, nr 1, 44-48. DOI: 10.2478/jppr-2013-0007
- Balawejder M., 2009. Możliwości zastosowania ozonu do oczyszczania gleby z pestycydów. *Zesz. Nauk. Pld. -Wsch. Oddz. Polskiego Tow. Inż. Ekologicznej i Polskiego Tow. Gleboznawczego w Rzeszowie*, nr 11, 11-14
- Balawejder M., 2013. *Sposób degradacji pestycydów w glebie i innych materiałach sypkich oraz urządzenie do realizacji tego sposobu*. Zgłoszenie Patentowe P.401853. 03.12.2012
- Balawejder M., Antos P., Józefczyk R., Piątkowski W., 2013a. Usuwanie pestycydów z gleby za pomocą ozonu w reaktorze fluidalnym. *XXI Ogólnopolska Konferencja Inżynierii Chemicznej i Procesowej*, Szczecin – Kołobrzeg, 2–6 września 2013
- Balawejder M., Antos P., Czyjt-Kuryło S., Józefczyk R., Pieniążek M., 2013b. A novel method for degradation of DDT in contaminated soil. *Ozone: Sci. Eng.*, **36**, 166–173. DOI: 10.1080/01919512.2013.861324
- Balawejder M., Antos P., Sadło S., 2013c. Potential of ozone utilization for reduction of pesticide residue in food of plant. *Roczniki Polskiego Zakładu Higieny*, **64**, nr 1, 13
- Balawejder M., Antos P., Józefczyk R., Piątkowski W., 2013d. Zgłoszenie Patentowe P.403458
- Choi H., Kim Y.Y., Lim H., Cho J., Kang J.W., Kim K.S., 2001. Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by ozone in the presence of sand. *Water Sci. Technol.*, **43**, nr 5, 349–356.
- Gana S., Lau E.V., Ng H.K., 2009. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *J. Hazard. Mater.* **172**, 532–549. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.118
- Javorská H., Tlustoš P., Komárek M., Leštan D., Kaliszova R., Szakova J., 2009. Effect of ozonation on polychlorinated biphenyl degradation and on soil physico-chemical properties. *J. Hazard. Mater.*, **161**, 1202–1207. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.071
- Kim J., Choi H., 2002. Modeling in situ ozonation for the remediation of nonvolatile PAH-contaminated unsaturated soils. *J. Contam. Hydrol.*, **55**, 261–285. DOI: 10.1016/S0169-7722(01)00196-6
- Krajowy Plan Gospodarki Odpadami, 2010*. Załącznik do Uchwały nr 233 Rady Ministrów RP, Warszawa, 2006. Monitor Polski z 31 grudnia 2010 poz. 1183
- Masten S. J., Davies S. H. R., 1997. Efficacy of in situ ozonation for remediation of PAH contaminated soils. *J. Contam. Hydrol.*, **28**, 327-335. DOI:10.1016/S0169-7722(97)
- OECD, 1984. *Earthworm acute toxicity test. OECD guideline for testing of chemicals, no. 207*. DOI: 10.1787/9789264070042-en
- PAN Germany, 2009. Pestizid Aktions-Netzwerk e.V. *DDT and the Stockholm Convention – States on the edge of non-compliance (06.2014)*: [http://www.pan-germany.org/download/ddt/PAN\\_G\\_DDT\\_study\\_EN.pdf](http://www.pan-germany.org/download/ddt/PAN_G_DDT_study_EN.pdf)
- Zhao Y., Yi X., Li M., Liu L., Ma W., 2010. Biodegradation kinetics of DDT in soil under different environmental conditions by laccase extract from White Rot Fungi. *Biotechnol. Bioeng., CJChE*, **18**, nr 3, 486-492. DOI: 10.1016/S1004-9541(10)60247-9

**Badania prowadzone były z wykorzystaniem środków finansowych przyznanych przez Narodowe Centrum Nauki na projekt numer NN 523 55 6038.**