

Jolanta Biegańska¹, Andrzej Harat², Wacław Zyzak²

UNIESZKODLIWIANIE ODPADOWYCH ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN POCHODZĄCYCH Z MOGILNIKÓW METODĄ DETONACYJNEGO SPALANIA

Streszczenie. Składowiska odpadów niebezpiecznych stanowią poważne zagrożenie dla środowiska w momencie uwalniania z nich zanieczyszczeń np. w formie odcieków. W artykule zwrócono uwagę na specyficzny rodzaj odpadów, którymi są pestycydy gromadzone przez lata w mogilnikach. W naszym kraju zlikwidowano większość zinwentaryzowanych składowisk tego typu. Olbrzymim zagrożeniem środowiskowym, a jednocześnie poważnym zaniedbaniem, jest brak monitoringu terenów po zlikwidowanych mogilnikach. Opracowano wiele metod fizycznych, chemicznych i biologicznych unieszkodliwiania tych odpadów. Najskuteczniejszym sposobem likwidacji jest jednak termiczna degradacja. Za metodę tej ostatniej uznać można opisane w niniejszej pracy detonacyjne spalania.

Słowa kluczowe: pestycydy, składowiska odpadów, odcieki.

WSTĘP

Olbrzymim zagrożeniem dla czystości wód, a w związku z tym i dla zdrowia ludzi oraz zwierząt są mogilniki. Jest to rodzaj składowiska (betonowe magazyny) dla najbardziej niebezpiecznych substancji. Mogilniki wykorzystywane były do deponowania odczynników chemicznych, a głównie przeterminowanych środków ochrony roślin – najczęściej nie były one skonstruowane w sposób uniemożliwiający kontakt związków chemicznych ze środowiskiem. W ten sposób przeterminowane środki ochrony roślin (pestycydy), gromadzono w Polsce od 1965 roku. W ciągu 20 lat zebrano 60 000 Mg pestycydów, które nie zostały w ogóle zastosowane, a teraz wymagają unieszkodliwienia [8].

Organizacja Narodów Zjednoczonych d/s Wyżywienia i Rolnictwa (ang. Food and Agriculture Organization of the United Nations – FAO) podaje, że całkowita ilość przestarzałych pestycydów wynosi 400 000 – 500 000 Mg [12]. W Afryce i na Bliskim

¹ Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, e-mail: Jolanta.Bieganska@polsl.pl

² Akademia Techniczno Humanistyczna w Bielsku-Białej, Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, Zakład Zrównoważonego Rozwoju Obszarów Górskich, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, e-mail: aharat@ath.bielsko.pl, e-mail: wzyzak@ath.bielsko.pl

Wschodzie ich ilość wynosi około 48 000 Mg [13]. W Rosji jest ich ponad 25 000 Mg, a na Ukrainie do 30 000 Mg [14]. Prawie 70% to tzw. pestycydy niezidentyfikowane lub mieszaniny pestycydów [15].

W Polsce istniało (zinwentaryzowano) około 340 mogilników i 50 dołów ziemnych, w których gromadzono środki ochrony roślin od I do V klasy toksyczności razem z innymi substancjami chemicznymi. Zgodnie z zapisami „Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2010” z 2006 roku wszystkie istniejące w naszym kraju mogilniki powinny zostać zlikwidowane do końca 2010 r. Wykonywanie tego obowiązku przez organu administracji państwowej i samorządowej było przedmiotem kompleksowej kontroli przeprowadzonej przez pracowników Najwyższej Izby Kontroli [11].

Za największe niedociągnięcia prowadzonego procesu likwidacyjnego wskazano: brak działań mających na celu poszukiwanie innych, jeszcze nie odkrytych, składowisk odpadów niebezpiecznych, jak również rażące zaniedbywanie obowiązku monitoringu terenów po zlikwidowanych składowiskach pod kątem emisji zanieczyszczeń do środowiska. Stwierdzono, że wskazany problem dotyczy zdecydowanej większości składowisk. Kontrola ujawniła, że spośród 216 zlikwidowanych mogilników w prawie 70% przypadków teren po mogilnikach nie był monitorowany. Nie przeprowadzono nawet badań wód podziemnych w bezpośrednim sąsiedztwie zlikwidowanych składowisk. Jedynie w 33 przypadkach, na 216 zbadanych, Ministerstwo Ochrony Środowiska dysponowało wynikami badań w tym zakresie.

ZAGROŻENIA WYNIKAJĄCE Z ISTNIENIA MOGILNIKÓW

Przy lokalizacji mogilników nie uwzględniano uwarunkowań środowiskowych – jedynym wymogiem było nie umieszczanie ich w bezpośrednim sąsiedztwie wsi lub zabudowań gospodarczych. Obowiązujące wówczas prawo nie wymagało przeprowadzania rozpoznania hydrogeologicznego terenu w miejscu budowanego obiektu. Stąd wybór miejsca pod składowisko tego typu był prawie dowolny. Mogilniki lokowano chętnie na nieużytkach, czyli gruntach piaszczystych lub w starych wyrobiskach po eksploatacji kruszyw naturalnych. Teren ten w sposób naturalny (wysoki współczynnik przepuszczalności) stanowił strefy zasilania zbiorników wód podziemnych, a pierwszy poziom wód podziemnych ujmowany był najczęściej w studniach gospodarskich. Zagrożenie odciekami z takich składowisk było ogromne. Pestycydy po przedostaniu się do środowiska degradują się zazwyczaj do jednego lub kilku metabolitów, które mogą wykazywać inne toksyczne i chemiczne cechy niż związek wyjściowy. W wielu przypadkach metabolity są bardziej stabilne i bardziej toksyczne niż związek pierwotny. Dochodziło do niekontrolowanych reakcji wewnątrz mogilnika, a odcieki po wydostaniu się na zewnątrz wnikały w grunt. Z tego względu wszelkie składowiska przeterminowanych pestycydów są jednymi z najbardziej niebezpiecznych obiektów zagrażających środowisku naturalnemu [9].

Prowadzone badania [16] terenu wokół mogilników wykazały, jakie niebezpieczeństwa zagrażają środowisku ze strony składowanych odpadów pestycydowych. Można je sprecyzować jako:

- istotne zagrożenie dla środowiska wodnego – możliwość skażenia wód gruntowych i powierzchniowych na skutek niewłaściwych warunków składowania,
- zawartość trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) – występowanie 6 spośród 12 substancji, wybitnie groźnych: aldryna, dieldryna, DDT, heptachlor, toksafen, heksachlorobenzen,
- fatalne warunki składowania (układ hydrogeologiczny) – wielkość zagrożenia zależy od położenia obiektów w stosunku do podziemnych zbiorników wodnych i cieków powierzchniowych, a w szczególności od przepuszczalności gruntów na obszarze lokalizacji,

Zdjęcia (rys. 1–4) z wybranych miejsc likwidowanych mogilników obrazują ich stan techniczny [10]. Likwidacja mogilnika powinna zostać przeprowadzona według następującej metodyki postępowania:

- wydobywanie i przepakowanie przeterminowanych pestycydów i innych substancji chemicznych, zgromadzonych w mogilnikach, w odpowiednie pojemniki oraz ich wywóz do utylizacji,
- całkowita likwidacja trwałej infrastruktury mogilników z deponowaniem betonów na odpowiednich składowiskach,



Rys. 1–4. Likwidacja mogilników [10]
Fig. 1–4. Dumping grounds liquidation [10]

- badanie stopnia zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego,
- wydobywanie najsilniej zanieczyszczonych gruntów i unieszkodliwienie,
- rekultywacja terenu zlikwidowanego mogilnika,
- założenie sieci monitoringu wód podziemnych.

BADANIA ROZKŁADU DETONACYJNEGO PESTYCYDÓW

Prowadzono badania [1-6] rozkładu detonacyjnego pestycydów, tworząc ładunek materiału wybuchowego ze środkiem ochrony roślin, który po odpowiednim przygotowaniu umieszczano i detonowano w otworze strzałowym w glebie. Po zdetonowaniu materiału wybuchowego dokonywano poboru próbek gleby, by stwierdzić czy nie ma pozostałości substancji biologicznie czynnej w glebie, czyli czy nie będzie oddziaływanie na środowisko. Odważone próbki gleby ekstrahowano i poddawano analizie chromatograficznej. Przebadano pestycydy, które najczęściej występowały w mogilnikach i reprezentowały różne rodzaje (herbicydy, fungicydy, insektycydy, akarycydy). Wyniki chromatograficznych oznaczeń zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Pozostałości pestycydów w glebie po rozkładzie detonacyjnym

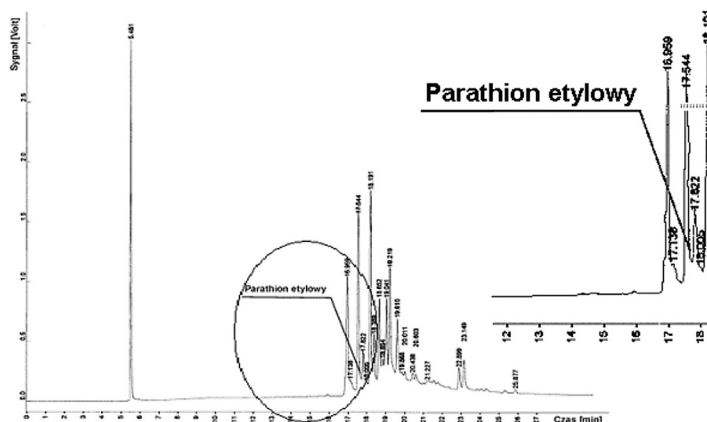
Table 1. Remains of pesticides in soil sample after detonative decomposition

Substancja biologicznie czynna Biologically active substance	Wynik [mg/kg] Result [mg/kg]	Uwagi Comments
Diuron	22,2	go=12 mg/kg
Tetradifon	31,5	go=1,0 mg/kg
Bromofos	3,64	go=1,0 mg/kg
DNOK	pgo	go=1,5 mg/kg
Octan dinosebu	pgo	go=2,8 mg/kg
Benazolina	7,8	go=2,3 mg/kg
Chloridazon	9,28	go=4,0 mg/kg
Atrazyna	pgo	go=7,5 mg/kg
Linuron	pgo	go=2,75 mg/kg
Prometryna	pgo	go=1,5 mg/kg
Lenacyl	pgo	go=2,9 mg/kg
Bentazon	pgo	go=6,8 mg/kg
Trichlorfon	pgo	go=0,5 mg/kg
Metoksychlor	pgo	go=5,0 mg/kg
Fenitroton	pgo	go=0,5 mg/kg
Fozalon	pgo	go=1,0 mg/kg
Mefosfolan	2,4	go=1,0 mg/kg
Parathion etylowy	3,03	go=0,5 mg/kg

* – produkty rozkładu (decomposition products), „go” – granica oznaczalności substancji biologicznie czynnej (detection limit of biologically active substance), „pgo” – poniżej granicy oznaczalności (below detection limit).

Przykładowy chromatogram z zaznaczeniem czasu retencji dla pestycydu, który w glebie pozostał – Parathion etylenowy (nie nastąpił ich rozkład), zamieszczono na rysunku 5, natomiast na rysunku 6 zaprezentowano przykładowy chromatogram pestycydu, którego obecności nie stwierdzono lub była poniżej granicy oznaczalności.

Dla większości pestycydów zawartość substancji biologicznie czynnej w pobranych próbkach po rozkładzie była poniżej progu granicy oznaczalności.



Prowadzono również analizę oddziaływania toksycznego herbicydów (rozkładanych detonacyjnie w glebie) na środowisko, metodą testu biologicznego [7]. Wykaz pestycydów, rodzaj roślin oraz sposób stosowania w testach zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Rodzaj roślin i sposób stosowania herbicydów

Table 2. Kind of plants and herbicides applying method

Substancja biologicznie czynna Biologically active substance	Rodzaj rośliny Kind of plant	Sposób stosowania Applying method
Diuron	Gorczyca*, Owies**	Przez korzenie, dolistnie od kiełkowania do fazy 2–3 liści
DNOK	Gorczyca*, Owies**	Dolistnie od kiełkowania do fazy 2–3 liści
Octan dinosebu	Gorczyca*, Owies**	jw.
Benazolina	Gorczyca*	jw.
Chloridazon	Gorczyca*	Przez korzenie, dolistnie od kiełkowania do fazy 2–3 liści
Atrazyna	Owies**	jw.
Prometryna	Gorczyca*	jw.
Lenacyl	Gorczyca*	Przez korzenie
Bentazon	Gorczyca*	Dolistnie od kiełkowania do fazy 2–3 liści

Gorczyca (White mustard)* – „Biała Nakielska”, Owies (Oats)** – „Jawor”

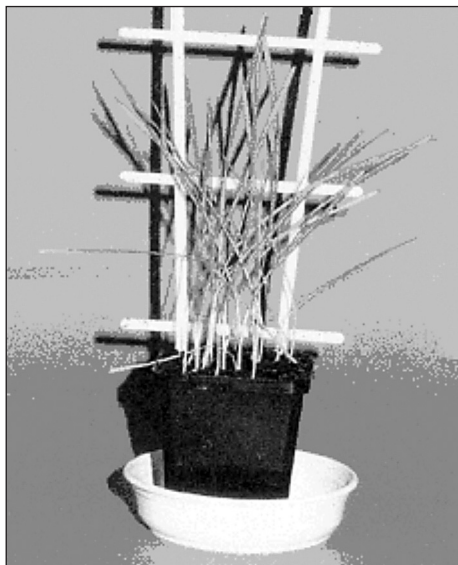
Testy biologiczne prowadzono w trzech seriach:

- I seria: na glebie, w której prowadzono rozkład herbicydów wysiano owies i gorczycę.
- II seria: na glebie kwiatowej (czystej) wysiano owies i gorczycę i w fazie trzeciego liścia podlewano ekstraktem z gleby po rozkładzie herbicydu.
- III seria: na glebie kwiatowej (czystej) wysiano owies i gorczycę i w fazie trzeciego liścia opryskiwano je lub podlewano korzenie wzorcowym roztworem herbicydu w zalecanych przez producenta dawkach.

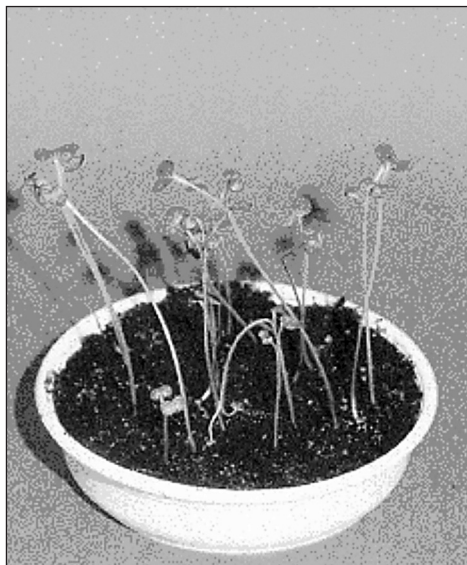
Wszystkie próby prowadzono równolegle, w warunkach zapewniających prawidłową vegetację. Nasiona używane do testów wyselekcjonowano (wybrano dorodne i kształtne egzemplarze), aby zapewnić najlepszą skuteczność kiełkowania.

Gorczycę, w ilości 30 nasion, wysiano w ziemi umieszczonej w plastikowych podstawkach. Owies, w ilości 18 nasion, wysiano w podobny sposób jak gorczycę. Po wykiełkowaniu roślin usunięto egzemplarze słabe i do badań pozostawiono 15 najdorodniejszych okazów. Taką ilość nasion wysiano w I serii. Obserwację roślin prowadzono codziennie. Ocenę przeprowadzano w pięciu etapach dla serii I (pierwsza ocena w czwartym dniu po rozpoczęciu kiełkowania, druga po 3 dniach od pierwszej oceny, trzecia po 7 dniach od pierwszej, czwarta po 14 dniach od pierwszej, piąta po 21 dniach) i w czterech dla serii II i III (pierwsza ocena po trzech dniach po oprysku, druga po 7 dniach od pierwszego etapu, trzecia po 14 dniach od pierwszego etapu i czwarta po 21 dniach). Przykładowe zdjęcia przedstawiono na rysunkach 7 i 8.

Nie odnotowano objawów fitotoksycznego działania pestycydów na roślinę uprawną. Można na tej podstawie sądzić, że w glebie nie stwierdzono pozostałości herbicydu.



Rys. 7. Owies w 21 dniu po oprysku ekstraktem z gleby po rozkładzie DNOC
Fig. 7. Oats 21 days after being sprayed by extract of soil after DNOC decomposition



Rys. 8. Gorczyca w 21 dniu po oprysku ekstraktem z gleby po rozkładzie DNOC
Fig. 8. White mustard 21 days after being sprayed by extract of soil after DNOC decomposition

PODSUMOWANIE

Z przeprowadzonej analizy stanu mogilników wynika, że po ich rozszczelnieniu następowały, w różnym czasie, wycieki substancji niebezpiecznych do środowiska. Skutkowało to wpływem na różne elementy środowiska, a przede wszystkim na glebę i wody podziemne. Obowiązkiem władz państwowych i samorządowych powinno być więc monitorowanie terenów po zlikwidowanych składowiskach odpadów, jak również poszukiwanie nowych, nie odkrytych jeszcze składowisk tego typu. Wyniki kontroli przeprowadzonej przez NIK w 2011 r. wskazują jednak, że obowiązki te są zaniedbywane. Do dnia dzisiejszego, pomimo licznych prac, nie udało się całkowicie rozwiązać problemu utylizacji środków ochrony roślin. Alternatywną metodą ich unieszkodliwiania stanowić może, zaprezentowane w niniejszej pracy, detonacyjne spalanie. Ocena skuteczności rozkładu tą metodą potwierdzona została za pomocą chromatografii gazowej i cieczowej, a w przypadku herbicydów dodatkowo – metodą testy biologicznego.

PIŚMIENICTWO

1. Biegańska J 2003. Unieszkodliwianie odpadowych środków ochrony roślin metodą detonacyjnego spalania, Zeszyty Naukowe Inżynieria Środowiska, z. 49, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 131.

2. Biegańska J. 2003. Ocena możliwości zastosowania odpadowych środków ochrony roślin jako składników palnych w górnictwych materiałach wybuchowych, Praca zbiorowa pod redakcją Janusza W. Wandrasza i Krzysztofa Pikonia „Paliwa z odpadów” Tom IV, 103–106, Wydawnictwo HELION, Gliwice.
3. Biegańska J. 2005. Neutralization of 4,6-Dinitro-o-cresol Waste Pesticide by Means of Detonative Combustion, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 39(4), 1190–1196.
4. Biegańska J. 2007. A model study of pesticide biodegradation in soil. *Biology Bulletin*, Vol. 34 (1), 76–85.
5. Biegańska J. 2007. Modelnye issledowaniya biologicheskogo rasloženiya pesticidov v poczve. *Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Biologicheskaya*, No 1, 91–101.
6. Biegańska J. 2007. Ocena przydatności metod unieszkodliwiania dwunitro-orto-krezolu (DNOC) w zależności od formy jego występowania w środowisku, *Zeszyty Naukowe Inżynieria Środowiska*, z. 56, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 88.
7. Cook R.L., Ellis B.G. 1987. *Soil Management. A World View of Conservation and Production*, John Wiley & Sons, New York.
8. FAO 1996. Technical guidelines on disposal of bulk quantities of obsolete pesticides in developing countries. Food and Agriculture Organization, Rome.
9. FAO 2001. Baseline study of the problem of obsolete pesticide stocks. Pesticide Disposal Series no. 9, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
10. Likwidacja mogilnika w Lipowej Górze Zachodniej: <http://www.powiat.szczyt.no.pl/index.php?showart=421>, dostęp 07.09.2012.
11. Najwyższa Izba Kontroli 2011. Realizacja Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2010 w zakresie likwidacji mogilników”. Informacja o wynikach kontroli. <http://www.nik.gov.pl/plik/id,3758,vp,4852.pdf>, dostęp 08.10.2012.
12. Schimpf W.A. 2003. Obsolete Pesticide Stocks in Developing Countries: Strategies, Policies, and Practical Steps for Their Disposal, *Chemistry of Crop Protection*, Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 40–53.
13. Shchokina V. 2006. The problem of obsolete pesticides management in Ukraine, Published by WECF Munich/Utrecht.
14. Speranskaya O.A. 2004. Pesticides: a Real Threat, IPEN, Moscow, 65.
15. Uchwała Rady Ministrów Nr 233 z dnia 29 grudnia 2006 w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2010. *Monitor Polski* Nr 90, poz. 946.
16. Waleczek K. 2006. Redukcja ryzyka związanego z produkcją, dystrybucją i stosowaniem środków ochrony roślin”. *Symposium: Ryzyko ze strony odpadów pestycydowych*, Poznań.

NEUTRALIZING OF WASTE PESTICIDES FROM DUMPING GROUNDS BY MEANS OF EXPLOSIVE BURNING

Abstract. Dumping areas of dangerous wastes are big threat for environment in particularly at the moment of release dangerous substances in draining form. Migration of those substances in soil causes pollution of water environment. The attention in article was turned on specific kind of wastes – pesticides, which are accumulated during many years in dumping grounds. The majority of those dumping grounds have been catalogued. The gigantic environmental threat is caused by lack of environmental monitoring of polluted areas. Many physical, chemical and biological methods for neutralizing such waste were invented and patented. The most efficient method of liquidate those waste appeared to be thermal degradation. This kind of method is also, presented in this paper, explosive burning of pesticides.

Key words: pesticides, dumping ground, drain water.