

**ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ**

P. 3355/07

Jolanta BIEGAŃSKA

**OCENA PRZYDATNOŚCI METOD
UNIESZKODLIWIANIA DWUNITRO-ORTO-KREZOLU (DNOC)
W ZALEŻNOŚCI OD FORMY JEGO WYSTĘPOWANIA
W ŚRODOWISKU**



GLIWICE 2007

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYTY NAUKOWE
NR 1761



P. 3355 / 07

Jolanta BIEGAŃSKA

**OCENA PRZYDATNOŚCI METOD
UNIESZKODLIWIANIA DWUNITRO-ORTO-KREZOLU (DNOC)
W ZALEŻNOŚCI OD FORMY JEGO WYSTĘPOWANIA
W ŚRODOWISKU**

Opiniodawcy

Prof. dr hab. inż. Józef GŁOWIŃSKI
Prof. dr hab. inż. Zygmunt KOWALSKI

Kolegium redakcyjne

REDAKTOR NACZELNY – Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ
REDAKTOR DZIAŁU – Prof. dr hab. inż. Jolanta BOHDZIEWICZ
SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Elżbieta LEŚKO

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0867-6038

© Copyright by
Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
Gliwice 2007

Utwór w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych, w tym również nie może być umieszczany ani rozpowszechniany w postaci cyfrowej zarówno w Internecie, jak i w sieciach lokalnych bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich.

SPIS TREŚCI

Str.

WYKAZ SKRÓTÓW	7
1. WPROWADZENIE	9
2. PRZEGLĄD LITERATURY	12
2.1. Charakterystyka DNOC.....	12
2.1.1. Budowa i właściwości fizyczne i chemiczne.....	12
2.1.2. Toksyczność i oddziaływanie na człowieka i inne zwierzęta... ..	14
2.1.3. Przemiany w środowisku naturalnym.....	19
2.2. Metody analizy DNOC.....	21
2.2.1. Ocena metodami instrumentalnymi.....	21
2.2.2. Testy biologiczne.....	22
2.3. Metody rozkładu DNOC.....	23
2.3.1. Biodegradacja.....	23
2.3.2. Rozkład chemiczny.....	27
2.3.3. Spalanie.....	29
3. ZDEFINIOWANIE PROBLEMU BADAWCZEGO	33
3.1. Cel pracy.....	33
3.2. Tezy pracy.....	33
3.3. Zakres pracy.....	34
4. METODYKA BADAŃ	35
4.1. Materiał badany.....	35
4.2. Biologiczny rozkład DNOC w glebie.....	35
4.2.1. Test fitotoksyczności.....	37
4.2.2. Oznaczanie skuteczności rozkładu.....	38
4.2.3. Przygotowanie próbek odcieków i gleby do analizy chromatograficznej.....	38
4.3. Rozkład chemiczny DNOC w roztworze.....	39
4.3.1. Ozonowanie.....	40
4.3.2. Układ ozon / nadtlenek wodoru.....	40
4.4. Spalanie DNOC w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury.....	41
4.4.1. Metoda obliczania charakterystyk detonacji.....	42
4.4.2. Przeprowadzenie spalania detonacyjnego DNOC w komorze z zastosowaniem modyfikowanego ANFO.....	44
4.4.3. Przeprowadzenie spalania detonacyjnego DNOC w rurze z zastosowaniem modyfikowanego MWE.....	45
4.4.4. Oznaczanie składników gazowych.....	46
4.4.5. Oznaczanie skuteczności rozkładu.....	46
4.4.6. Przygotowanie próbek do analizy.....	47

5. ANALIZA I Dyskusja Wyników Badań	48
5.1. Wyniki badań biologicznego rozkładu DNOC w glebie	48
5.1.1. Wyniki testów fitotoksyczności	48
5.1.2. Wyniki z oznaczania skuteczności rozkładu	53
5.2. Wyniki badań rozkładu chemicznego DNOC	56
5.2.1. Ozonowanie	56
5.2.2. Układ ozon / nadtlenek wodoru	57
5.3. Wyniki badań detonacyjnego spalania DNOC w komorze	60
5.3.1. Wyniki z oznaczania składników gazowych	60
5.3.2. Wyniki z oznaczania skuteczności rozkładu	60
6. Koncepcja Technologiczna Likwidacji DNOC	62
7. Podsumowanie	67
8. Wnioski	70
LITERATURA	71
STRESZCZENIE	87

CONTENTS	Page
NOMENCLATURE	7
1. INTRODUCTION	9
2. LITERATURE REVIEW	12
2.1. DNOC characteristic	12
2.1.1. Structure and chemical and physical properties	12
2.1.2. Toxicity and influence on a human being and animals	14
2.1.3. Conversions in the environment	19
2.2. DNOC analysis methods	21
2.2.1. Assessment by instrumental methods	21
2.2.2. Biological tests	22
2.3. DNOC decomposition methods	23
2.3.1. Biodegradation	23
2.3.2. Chemical decomposition	27
2.3.3. Combustion	29
3. DEFINITION OF RESEARCH PROBLEM	33
3.1. Aim of the research	33
3.2. Thesis of the research	33
3.3. Scope of the research	34
4. RESEARCH METHODOLOGY	35
4.1. Investigated material	35
4.2. Biological decomposition of DNOC in soil	35
4.2.1. Phytotoxicity test	37
4.2.2. Determination of decomposition efficiency	38
4.2.3. Preparation of eluate and soil samples to chromatography analysis	38
4.3. Chemical decomposition of DNOC in solution	39
4.3.1. Ozonization	40
4.3.2. Ozone / hydrogen dioxide system	40
4.4. Combustion of DNOC in high pressure and temperature	41
4.4.1. Method of calculation of detonation characteristic	42
4.4.2. Carrying out detonative combustion of DNOC in chamber with application of modified ANFO	44
4.4.3. Carrying out detonative combustion of DNOC in pipe with application of modified MWE	45
4.4.4. Determination of gaseous components	46
4.4.5. Determination of decomposition efficiency	46
4.4.6. Preparation of samples to analysis	47

5. ANALYSIS AND DISCUSSION OF RESULTS	48
5.1. Results of biological decomposition of DNOC in soil	48
5.1.1. Results of phytotoxicity tests	48
5.1.2. Results of determination of decomposition efficiency	53
5.2. Results of chemical decomposition of DNOC	56
5.2.1. Ozonization	56
5.2.2. Ozone / hydrogen dioxide system	57
5.3. Results of detonative combustion of DNOC in chamber	60
5.3.1. Results of determination of gaseous components	60
5.3.2. Results of determination of decomposition efficiency	60
6. TECHNOLOGICAL CONCEPTION OF DNOC LIQUIDATION	62
7. SUMMARY	67
8. CONCLUSIONS	70
REFERENCES	71
ABSTRACT	88

WYKAZ SKRÓTÓW

A	idealna praca wybuchu, [kJ/kg],
a.i.	active ingredient - substancja aktywna, [%],
ANFO	Ammonium Nitrate Fuel Oil - Saletrole,
B	bilans tlenowy, [%],
b.w.	body weight - waga ciała, [kg],
BCF	(Bioconcentration. Factor) - współczynnik biokoncentracji,
c_{DNO}	stężenie DNOC, [mg],
c_v	średnie ciepło właściwe gazowych produktów wybuchu, [J/mol·deg],
CAS	Chemical Abstracts Service,
CZE	(capillary zone electrophoresis) - kapilarna elektroforeza strefowa,
d	gęstość materiału, [kg/dm ³],
DNOC	dwunitro-orto-krezol, (ang. dinitro-orto-cresol),
E_v	koncentracja energii, [kJ/ dm ³],
ECD	(electron capture) - detektor wychwytu elektronów,
ELD	(electrochemical detector) - detektor elektrochemiczny,
ENU	Efektywność Niszczenia i Usuwania, (ang. Destruction and Removal Efficiency - DRE),
EPA	Environmental Protection Agency - Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska,
f	energia właściwa, [kJ/kg],
FAO	(Food and Agriculture Organization) - Organizacja Narodów Zjednoczonych ds. Wyżywienia i Rolnictwa,
FID	(flame ionization detection) - detektor płomieniowo-jonizacyjny,
GC	(gas chromatography) - chromatografia gazowa,
HPLC	(high performance liquid chromatography) - wysoko sprawna chromatografia cieczowa,
IARC	International Agency for Research on Cancer - Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem,
ISO	(International Organization for Standardization) - Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna,
K_c	współczynnik adsorpcji,
K_{oc}	współczynnik sorpcji gleby,

LC ₅₀	lethal concentration - stężenie substancji chemicznej, powodujące śmierć 50% organizmów w danej populacji po ściśle określonym czasie ekspozycji inhalacyjnej, [mg/m ³],
LD ₅₀	lethal dose - dawka substancji chemicznej powodująca śmierć 50% organizmów przy różnych drogach narażenia, [mg/kg],
log P _{ow}	współczynnik podziału n-oktanol / woda,
MEKC	(micellar electrokinetic chromatography) - micelarna chromatografia elektrokinetyczna,
MS	(mas spectometry) - spektrometria masowa,
MWE	materiały wybuchowe emulsyjne,
NPD	(nitrogen phosphorus detector) - detektor specyficzny dla fosforu i azotu,
NPU	Nowoczesne Procesy Utleniania, (ang. Advanced Oxidation Processes - AOP),
ODS	Ozone Depleting Substances - Substancje Niszczące Warstwę Ozonową,
OECD	(Organization for Economic Co-operation and Development) - Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju,
P _w	ciśnienie wybuchu, [MPa],
PIC	Prior Informed Consent - Procedura Zgody po Uprzednim Poinformowaniu,
pK _a	stała dysocjacji,
O _v	ciepło wybuchu, [kJ/kg],
sbcz	substancja biologicznie czynna,
SFC	(supercritical fluid chromatography) - chromatografia z fazą ruchomą w stanie nadkrytycznym,
t _R	czas retencji, [min],
T _w	temperatura wybuchu, [K],
TZO	Trwałe Zanieczyszczenia Organiczne (ang. Persistent Organic Pollutants - POPs),
V _o	objętość właściwa produktów wybuchu, [dm ³ /kg],
WHO	(World Health Organization) - Międzynarodowa Organizacja ds. Zdrowia.

1. WPROWADZENIE

Potęgujące się oznaki szkodliwego oddziaływania na zdrowie ludzi i stan środowiska, wzrastającej ilości syntetycznych substancji chemicznych, które przedostają się do środowiska, spowodowały zwrócenie uwagi społeczności międzynarodowej na szczególną kategorię tych substancji, określaną jako "trwałe zanieczyszczenia organiczne - TZO" (ang. Persistent Organic Pollutants - POPs). Niektóre z nich to pestycydy, np. DDT (dichlorodifenylotrichloroetan) i inne niebezpieczne odpady, takie jak: dioksyny, furany, polichlorowane bifenyle (PCBs). Substancje typu POPs charakteryzują się trwałością, bioakumulacją oraz możliwością transportu na duże odległości (transgraniczne, a nawet transkontynentalne przemieszczanie za pośrednictwem powietrza, wody, roślin i wędrownych gatunków zwierząt) [24, 187, 247]. Przenikanie tych substancji do któregośkolwiek z elementów środowiska skutkuje zagrożeniem dla wszystkich jego elementów (zanieczyszczenie gleb i wód gruntowych) [25, 182, 250]. Ocenia się, że na świecie nagromadzono ponad 1 milion Mg trwałych zanieczyszczeń [111, 118, 147], przy czym ponad 100 tysięcy Mg przeterminowanych pestycydów znajduje się w krajach niebędących członkami Organizacji Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (ang. Organization for Economic Co-operation and Development - OECD) [242].

Według oceny Międzynarodowej Organizacji ds. Zdrowia (ang. World Health Organization - WHO), zdrowie każdego człowieka w 25÷30% zależy od stanu otaczającego środowiska naturalnego. Według opinii tej samej Organizacji, jeśli trend zanieczyszczenia środowiska nie zmieni się, to co drugi mieszkaniec Ziemi umrze w roku 2050 na raka, którego przyczyną będzie skażona żywność, woda lub środowisko. W związku z tym, w ostatnich latach, najwięcej uwagi poświęca się zabiegom w kierunku ograniczenia zagrożeń środowiska i to nie tylko w poszczególnych krajach, ale w skali globalnej.

Odzwierciedleniem działań na rzecz ochrony środowiska przez Kraje Unii Europejskiej są uregulowania prawne, w sprawie wpływu na środowisko, trwałych zanieczyszczeń organicznych [61, 190]. W szczególności dotyczy to istniejących już zapasów, które składają się z/lub zawierają tzw. zakazane trwałe zanieczyszczenia organiczne. Na mocy Konwencji [190]: „zawartość trwałego zanieczyszczenia organicznego w odpadach winna zostać zniszczona lub nieodwracalnie przekształcona w substancje niewykazujące podobnych cech, chyba że inne operacje są bardziej pożądane ze względu na ochronę środowiska”.

Panuje powszechna zgoda co do tego, że magazyny, składowiska i zbiorniki gromadzące przeterminowane substancje chemiczne i odpady skażone trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi muszą zostać szybko zidentyfikowane, odpowiednio przetransportowane i we właściwy sposób zniszczone [130].

Potężnym magazynem odpadów (tzw. bombą z opóźnionym zapłonem) są mogilniki - podziemne zbiorniki lub studnie wykonane z betonowych kręgów, uszczelnione masą bitumiczną, w których w latach 1950÷1970 zgromadzono nieprzydatne pestycydy. Związane z nimi skażenia stanowią poważne obciążenie dla środowiska, zdrowia oraz gospodarki.

Zarówno zgromadzone, jak i przeterminowane pestycydy są jednym z największych zagrożeń dla środowiska naturalnego [21, 182, 196, 208, 214, 217, 218, 239, 242].

Organizacja Narodów Zjednoczonych ds. Wyżywienia i Rolnictwa (ang. Food and Agriculture Organization of the United Nations - FAO) podaje, że całkowita ilość przestarzałych pestycydów (wszystkich typów) wynosi 400 000÷500 000 Mg [74]. W Afryce i na Bliskim Wschodzie ich ilość wynosi około 48 000 Mg [196]. W Rosji jest ich ponad 25 000 Mg, a na Ukrainie do 30 000 Mg [208]. Prawie 70% to tzw. pestycydy niezidentyfikowane lub mieszaniny pestycydów [214]. W Polsce zgromadzono w ciągu 20 lat 60 000 Mg pestycydów, które nie zostały w ogóle zastosowane, a teraz wymagają unieszkodliwienia [218]. Ponad 20% to związki chloroorganiczne.

Wobec tak dużej skali istniejących zapasów w wielu krajach poszukiwane są skuteczne metody ich usuwania, które nie dociążają dodatkowo środowiska. Stosowane technologie muszą spełnić najwyższe standardy w zakresie ochrony środowiska. Do chwili obecnej nie określono kryteriów dla niszczenia magazynów trwałych zanieczyszczeń organicznych. Ustalono, że muszą być jeszcze bardziej ostre niż w przypadku substancji niszczących warstwę ozonową (ang. Ozone Depleting Substances - ODS) [241], dla których technologie muszą osiągać Efektywność Niszczenia (EN) wynoszącą 99,99% [187]. Dla spalarni odpadów niebezpiecznych często podaje się wartości wyższe, rzędu 99,9999%. Odnoszą się one do Efektywności Niszczenia i Usuwania (ENU) (ang. Destruction and Removal Efficiency - DRE). Food and Agriculture Organization [74] podaje, że duże, wyspecjalizowane spalarnie odpadów niebezpiecznych osiągają wysokie DRE. Spalanie jest preferowaną metodą niszczenia przeterminowanych pestycydów. Jednym z problemów, jaki często pojawia się, jest powstawanie produktów niepełnego spalania, a spalarnie same mogą być źródłem niektórych trwałych zanieczyszczeń organicznych, takich jak dioksyny.

Specyficzną grupę odpadów pestycydowych stanowią związki zawierające grupy nitrowe - NO₂, dla których metoda spalania nie jest wskazana. Szczególnie groźne są te substancje, gdy znajdują się w stanie suchym. Jeżeli substancja zawiera co najmniej dwie grupy nitrowe, traktowana jest jako substancja o potencjalnych własnościach wybuchowych, której skłonność do wybuchowego rozkładu wzrasta w czasie ogrzewania. Przedstawicielem substancji takiego typu jest dwunitro-orto-krezol [238] (ang. dinitro-orto-cresol - DNOC [115]). Jest on jednym z najstarszych pestycydów. Został wprowadzony jako środek owadobójczy już w 1892 roku, a w 1932 roku jako środek chwastobójczy. Został również użyty w pigułkach odchudzających [1]. Jest to pochodna nitrofenolu, która nie występuje w postaci naturalnej w środowisku. Znanych jest około 18 różnych odmian dinitrofenoli, ale najważniejsze znaczenie ma 4,6-dwunitro-o-krezol (2-metyl-4,6-dinitrofenol) [47, 67, 227, 239, 240]. W postaci suchej ma tendencję do wybuchu i często substancja ta jest zwilżana w celu zmniejszenia ryzyka wybuchu (DNOC zawiera około 10% wody). Stosowany był jako środek chwastobójczy (herbicyd), owadobójczy (insektycyd), grzybobójczy (fungicyd) i roztoczobójczy (akarycyd). Pestycyd ten występuje pod nazwami firmowymi, np. Antinonin, Detal, Dinitrol, Selinon 615 SC, Extar-A, Ibertox, Trifanex, Trifocide, Trifina. Według WHO zaliczono go do klasy I b, tj. „wysoko niebezpieczny” [228]. DNOC dołączył, obok 14 innych pestycydów, do listy Prior Informed Consent (PIC)

[215] uznającej go za substancję niebezpieczną. Stosowany był do 1991 roku. Decyzją Komisji Europejskiej został w tym czasie wycofany jako pestycyd [1, 60]. Decyzja Komisji Europejskiej spowodowała, że był to koniec stosowania na obszarze Europy jednego z najstarszych pestycydów.

Aktualnie jedynym producentem 4,6-dwunitro-o-krezolu jest The Sea Lion Company of Texas City w Teksasie [64, 233]. Poziom produkcji nie jest znany, ale w 1977 r. podawano [71], że wynosił 45,36÷453,6 Mg. Podobnie nie ma danych literaturowych na temat aktualnej produkcji innych izomerów (para- lub meta). Według Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (ang. Environmental Protection Agency - EPA) [71] produkcja 2,6-dwunitro-p-krezolu była dziesięciokrotnie mniejsza w analizowanym roku. Są wzmianki literaturowe [226] o imporcie DNOC w latach 1992÷1993 przez firmy USA (wynosił 0,81 Mg) i podaje się, że od 1970 r. notowany jest spadek importu. Inne dane [55, 112] wskazują, że import DNOC prowadzony do Kanady wynosił 100÷1000 Mg/rok. Te dane literaturowe zostały zdementowane [177] informacją, że DNOC nie jest już rejestrowany w Kanadzie jako pestycyd, a ilość sprowadzana wynika [112] z zastosowania w chirurgii plastycznej jako inhibitora polimeryzacji.

Zakaz stosowania DNOC jako pestycydu nie rozwiązał problemu unieszkodliwienia zapasów tej substancji, która od wielu lat w różny sposób została zgromadzona. Istnieje problem na etapie likwidacji mogilników (powszechnych magazynów przeterminowanych pestycydów), gdyż prawie każdy zawiera przeterminowany DNOC. Prowadzono prace nad znalezieniem innej niż spalanie metody unieszkodliwienia tego pestycydu, ale nie udało się opracować metody o maksymalnej skuteczności [39, 78, 236].

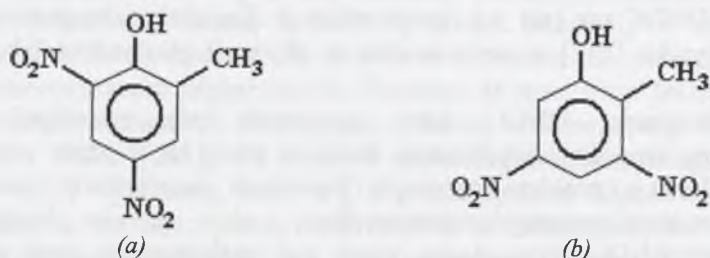
W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań umożliwiających kompleksowe rozwiązanie problemu likwidacji zapasów DNOC poprzez zastosowanie metod rozkładu tego związku w glebie, ściekach oraz detonacyjne spalanie w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. Charakterystyka DNOC

2.1.1. Budowa i właściwości fizyczne i chemiczne

DNOC otrzymano [90] w dwustopniowej reakcji sulfonowania orto-krezolu kwasem siarkowym w temperaturze 353,15+373,15 K i następnie nitrowania 4,6-disulfo-orto-krezolu. Podczas produkcji i transportu DNOC może być wprowadzany do powietrza, wody i gleby. Również na etapie przygotowania do stosowania i bezpośrednio w czasie stosowania uwalniany jest do środowiska [152]. Jego rozkład w powietrzu przez działanie światła UV jest znikomy, podobnie w wodzie żadna znana reakcja chemiczna nie powoduje usunięcia jego dużych ilości. Może zostać rozłożony powoli jedynie przez mikroorganizmy [36, 253]. Strukturę DNOC [48] o wzorze sumarycznym $C_7H_6N_2O_5$ przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Struktura DNOC [48]

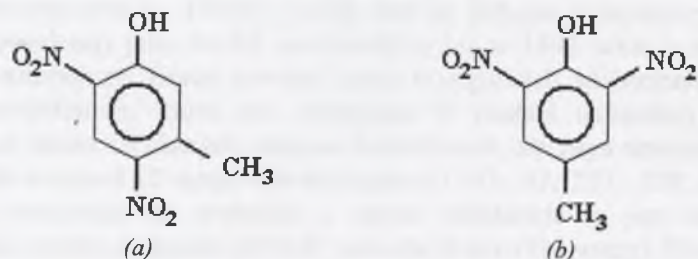
(a) 4,6-dwunitro-o-krezol, (b) 3,5-dwunitro-o-krezol

Fig. 1. DNOC structure [48]

(a) 4,6-dinitro-o-cresol, (b) 3,5-dinitro-o-cresol

Struktura (a) i (b) jest wynikiem odmiennego położenia podstawników nitrowych względem grupy hydroksylowej i metylowej [18].

Według Chemical Abstracts Service (CAS) związki te mają kod numeryczny: (a) 534-52-1 i (b) 497-56-3. Oprócz ww. struktur występują jeszcze dwa izomery (rys. 2): 4,6-dwunitro-m-krezol (numer CAS: 616-73-9) i 2,6-dwunitro-p-krezol (CAS: 609-93-8).



Rys. 2. Struktura izomerów DNOC [48]

(a) 4,6-dwunitro-m-krezol, (b) 2,6-dwunitro-p-krezol

Fig. 2. Structure of DNOC isomers

(a) 4,6-dinitro-m-cresol, (b) 2,6-dinitro-p-cresol

Dwunitro-o-krezol jest pseudokwasem - łatwo tworzy sole z rozpuszczonymi w wodzie wodorotlenkami sodu, potasu, amonu i wapnia [103, 149].

DNOC i wymienione izomery mają masę cząsteczkową 198,13 g - są to ciała stałe, barwy żółtej bez zapachu. Znaczenie komercyjne ma jedynie 4,6-dwunitro-o-krezol. Jest środkiem chwastobójczym, używanym do zwalczania różnorodnych chwastów [42, 44]. Może być również stosowany jako środek owadobójczy; szczególnie do oprysku drzew owocowych, likwidacji szarańczy i innych owadów [22, 68, 124, 144, 186]. W połączeniu z pewnymi fungicydami wykazuje synergizm działania [121].

W 1930 r. DNOC był użyty [1] w pigułkach odchudzających, a po pewnym czasie wprowadzono zakaz jego stosowania w tym celu. Niektóre właściwości fizykochemiczne DNOC zamieszczono w tabeli 1 [61, 92, 231].

Tabela 1

Właściwości fizykochemiczne DNOC [22, 61, 92, 231]

Właściwość	Charakterystyka
Forma	żółto-zielony, krystaliczny pył
Zawartość głównego składnika	95÷98%
Temperatura topnienia	361,4÷363,0 K
Temperatura wrzenia	585,2 K
Prężność pary	$1,6 \cdot 10^{-2}$ Pa w 298,15 K
Rozpuszczalność w wodzie (293,15 K)	0,214 kg/m ³ przy pH = 4 6,94 kg/m ³ przy pH = 7 33,3 kg/m ³ przy pH = 10
Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych (293,15 K)	
toluen	251 kg/m ³
alkohol metylowy	58,4 kg/m ³
dwuchlorometan	503 kg/m ³
aceton	514 kg/m ³
heksan	4,03 kg/m ³
Stała dysocjacji (pK _a)	4,48 w 293,15 K 4,9 przy pH = 3÷8,5
Współczynnik podziału n-oktanol/woda (log P _{ow})	1,78 przy pH = 4 $8,67 \cdot 10^{-2}$ przy pH = 7
Trwałość	Ryzyko eksplozji, przy ogrzewaniu pod zamknięciem. Ryzyko eksplozji, gdy jest suchy (zawartość wilgoci nie może być poniżej 10%). Nie ma samozapłonu poniżej 673,15 K.
Degradacja w wodzie	DT ₅₀ > 1 rok
Fotoliza	PT ₅₀ 253 h (293,15 K)

Ponad 50% DNOC w środowisku wodnym przy wartości pH = 4,4 jest w formie zjonizowanej. Wraz ze wzrostem wartości pH wzrasta stopień jonizacji, osiągając 100% przy pH = 7. W organizmach zwierzęcych, w fizjologicznym pH, DNOC jest w formie zjonizowanej lub w formie związanej w duże cząsteczki [127].

2.1.2. Toksyczność i oddziaływanie na człowieka i inne zwierzęta

Jedyną informacją o śmiertelnym skutku narażenia na DNOC na kontynencie amerykańskim [105] była wiadomość o śmierci dwóch młodych farmerów, którzy opryskiwali pole tym środkiem chwastobójczym. Miało to miejsce w 1950 r. - jeden umarł blisko gospodarstwa, a drugi w szpitalu. Nie odnotowano poza tym przypadkiem śmiertelnego skutku stosowania DNOC. Malter [145] wspomina o przypadkach zgonów w latach 1946-1947 (4 w Niemczech, 2 w Holandii i 2 w Anglii). Bidstrup i Payne [26] odnotowali, między 1946 i 1950 rokiem, osiem śmiertelnych przypadków podostrego zatrucia w Zjednoczonym Królestwie. Zauważyli oni, że wszystkie przypadki śmiertelnego zatrucia zdarzyły się podczas bardzo gorącej aury.

Environmental Protection Agency wykazuje [232], że jest to niebezpieczny powietrzny środek zanieczyszczający (hazardous air pollutant - HAP). Na jego oddziaływanie można być narażonym przez: oddychanie zanieczyszczonym powietrzem w miejscu, gdzie jest produkowany lub stosowany; oddychanie zanieczyszczonym powietrzem w miejscach składowania, podczas oprysku lub spopielenia odpadów zawierających DNOC; spożywając żywność wyprodukowaną w ziemi zanieczyszczonej tym pestycydem albo pijąc wodę z ujęć znajdujących się blisko składowisk odpadów zawierających DNOC.

Większość informacji o skutkach zdrowotnych pochodzi z dawnych badań nad pacjentami, którym aplikowano pigułki odchudzające (zanim zostały zakazane) zawierające DNOC. Prowadzono również badania na zwierzętach. W efekcie nie stwierdzono rakotwórczych skutków z narażenia na dwunitro-o-krezol. Klasyfikację DNOC pod względem narażenia zamieszczono w tabeli 2 [61].

Oznaki i symptomy ostrego zatrucia DNOC u ludzi to: nudności, kłopoty żołądkowe, niepokój, uczucie nadmiernego gorąca, pocenie się, łaknienie, głębokie i szybkie oddychanie, tachykardia (częstoskurcz), gorączka, sinica, zapaść i śpiączka. Śmierć następuje natychmiast przy dużym stężeniu. Wysoka temperatura wzmacnia intensywność symptomów i skraca się czas ich wystąpienia. Ostre zatrucie DNOC prowadzi do nagłego spadku krążenia i generalną regułą jest albo zgon, albo poprawa w ciągu 24÷48 godzin [91, 151]. Odnotowano przypadek śmiertelnego zatrucia [77] u 4-letniego dziecka, w ciągu 3,5 godz. nastąpił zgon po kontakcie skórny (błąd w przygotowaniu maści - 50 g zawierało 25% DNOC). Zastosowana dawka śmiertelna wynosiła według obliczeń 757 mg/kg wagi ciała. Znane są również przypadki [145] zatrucia podostrego (u robotników narażanych na pył DNOC, symptomy wystąpiły po miesiącu).

Analizę oznak i przejawów zatrucia DNOC oraz ich okoliczności przebadali Hunter [108] i Stott [220]. Ostatnie badania odnotowano w Holandii [95], gdzie DNOC użyto do oprysku ziemniaków w postaci oleistej kompozycji. Rolnicy narażeni byli na rozpylany DNOC od 4 do 20 godzin; stężenie DNOC wynosiło < 0,5 mg/dm³ krwi (nie odnotowano zmian klinicznych). Typowe symptomy zatrucia opisano [183] u rolnika opryskującego (bez ochrony ciała) drzewa owocowe. Jego twarz, ręce, włosy i ubranie zostały zabarwione na żółto, skarżył się na ból głowy. Następnego dnia pocił się, miał gorączkę i stwierdzono zwiększoną zawartość bilirubiny; po 2 miesiącach wartość bilirubiny wróciła do normy.

Klasyfikacja narażenia na DNOC [61]

WHO	Techniczny a.i.*/:	Ib (wysoco niebezpieczny), klasyfikacja oparta na badaniu toksyczności doustnej na szczurach LD ₅₀ = 25 mg a.i./kg b.w.** (WHO 2000)			
	Określenie:	Toksyczność doustna LD ₅₀ = 25 mg a.i./kg b.w.		Toksyczność skórna LD ₅₀ = 200 mg a.i./kg b.w.	
		Substancja aktywna (%)	Klasa niebezpieczeństwa	Substancja aktywna (%)	Klasa niebezpieczeństwa
	Ciecz	> 10	I b	> 50	I b
Ciało stałe	> 1	II	> 5	II	
	> 40	I b	> 20	II	
	> 5	II	> 5	III	
	> 1	III			
Wspólnota Europejska	Podział ze względu na aktywną substancję: Klasa mutagenna 3; R 68: ewentualne niebezpieczeństwo nieodwracalnych skutków T+; R 26/27/28: bardzo toksyczny przez wdychanie, kontakt przez skórę i w przypadku połknięcia Xi; R 38: podrażnia skórę, R 41: ryzyko poważnego uszkodzenia oczu R 43: może powodować wysoką wrażliwość w kontakcie skórny R 44: ryzyko eksplozji przy ogrzewaniu w zamknięciu N; R 50/53: niebezpieczny dla środowiska, bardzo toksyczny dla organizmów wodnych, może powodować długotrwałe skutki w środowisku wodnym.				
U.S. EPA	Grupa I (wysoco toksyczny) (EPA 1985)				
IARC***	Nie sklasyfikowano				

* a.i. (active ingredient) - substancja aktywna

** b.w. (body weight) - waga ciała

*** - International Agency for Research on Cancer

Niektóre dane o toksyczności ostrej DNOC badanych zwierząt doświadczalnych zestawiono w tabeli 3 [12, 23, 119, 133, 135, 156].

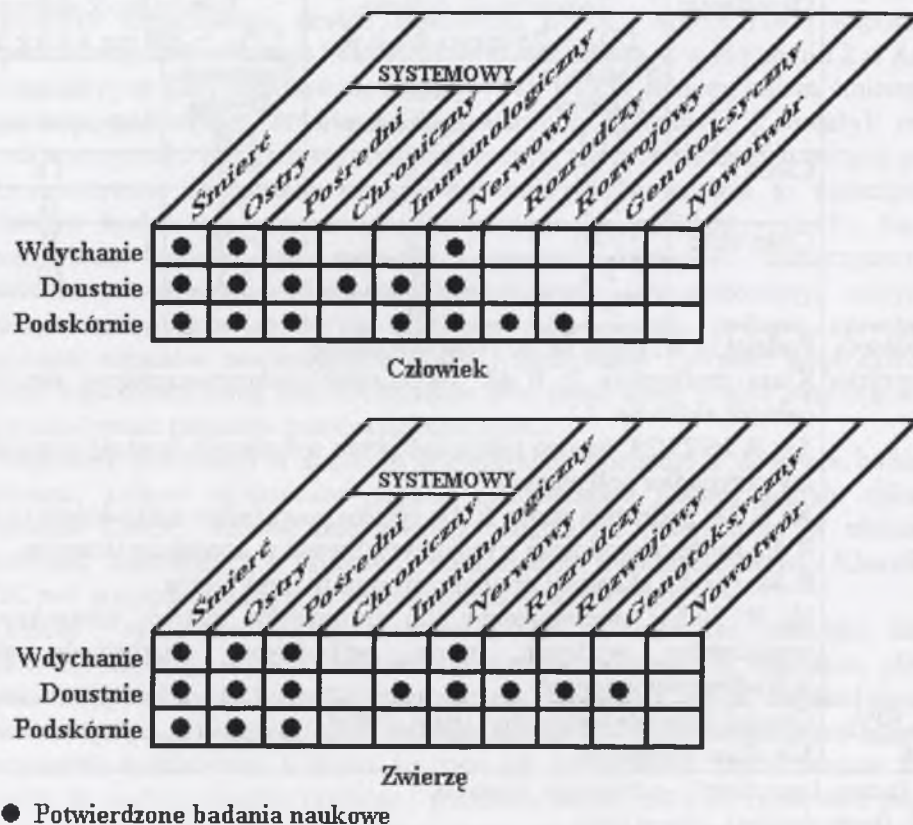
Tabela 3

Toksyczność ostra zwierząt doświadczalnych [12, 23, 119, 133, 135, 156]

Zwierzę	Droga narażenia		
	Dawka śmiertelna LD ₅₀ mg/kg wagi ciała, LC ₅₀ mg/m ³ (4 h)	Skórnice	Inhalacyjnie
Szczur	Doustnie 25÷85	200÷600	100÷230
Mysz	16÷47	187	-
Świnka morska	50÷100	200÷500*	-
Królik	-	500÷1000	-
Kot	50	-	40

*500 (LD₁₀₀)

Potwierdzone badania [5, 8, 11, 52-54, 62, 66, 80, 82, 89, 102, 107, 110, 128, 141, 157-160, 176, 179, 185, 213, 216, 219, 248, 251, 254] na temat skutków zdrowotnych inhalacyjnego, doustnego i podskórnego narażenia ludzi i zwierząt na działanie DNOC przedstawiono na rys. 3 [17].



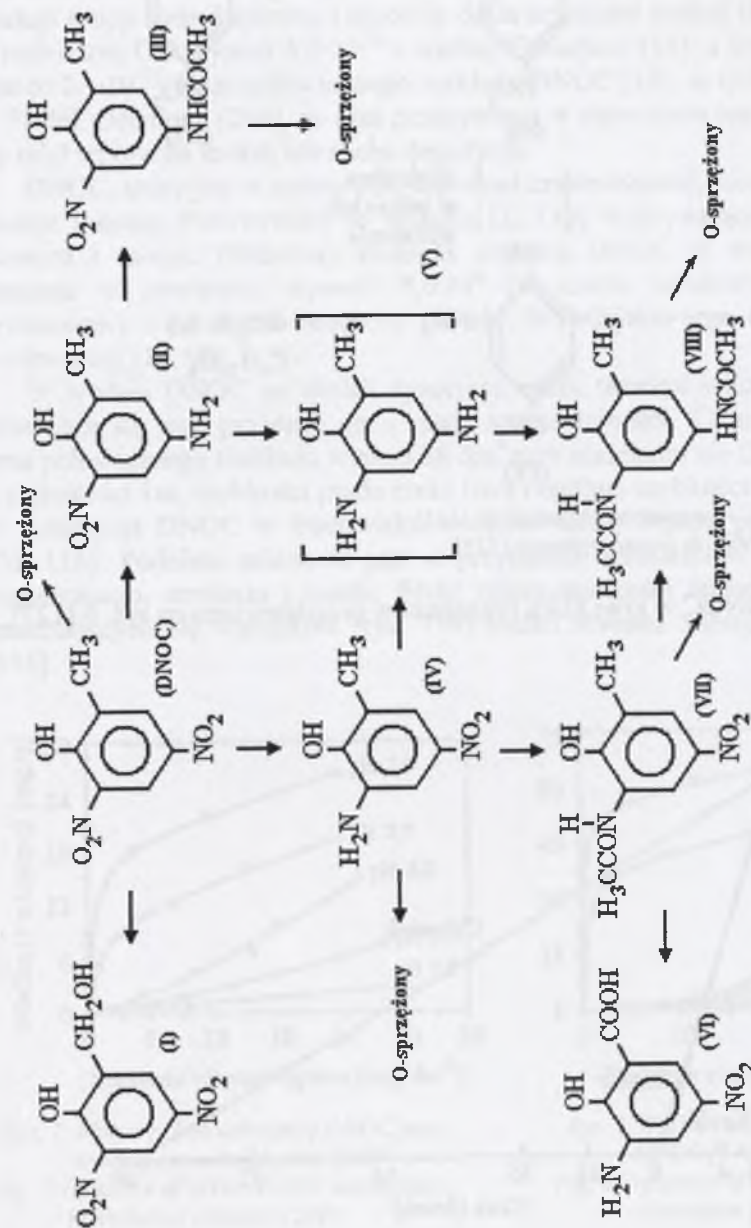
Rys. 3. Podsumowane wyniki badań narażenia ludzi i zwierząt na działanie DNOC [7]
Fig. 3. Summarised research of jeopardy of humans and animals on DNOC action [7]

Badania prowadzone na zwierzętach [134, 235] sugerowały, że DNOC ulega biotransformacji, u szczurów i królików, do formy mniej toksycznej (rys. 4). W moczu królików wykryto [211] w 2 dni po podaniu dawek doustnych niezmienny DNOC oraz różne metabolity. Mniej niż 20% dawki było usuwane jako metabolity; prawie 5% jako niezmienny DNOC i 1% jako „sprzężony” DNOC.

Prawdopodobne przemiany DNOC w organizmach szarańczy [125] przedstawiono na rys. 5. Metabolizm związany jest z obecnością pewnych enzymów w jelicie.

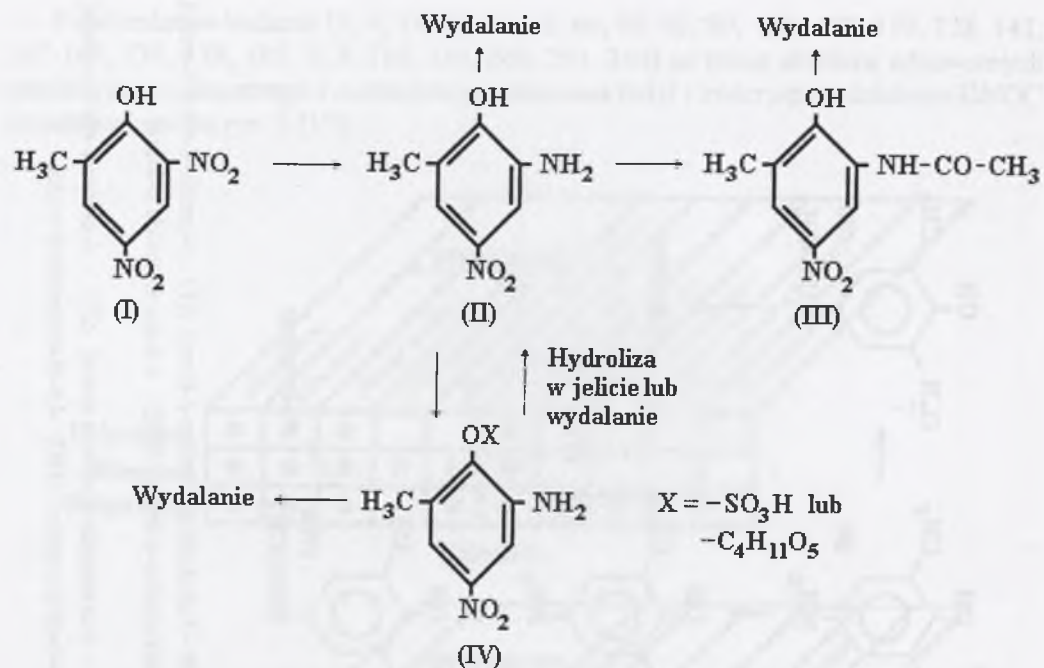
Przemiany metaboliczne DNOC są podobne u kilku gatunków zwierząt, ale różnią się tempem usuwania z organizmu [133] według kolejności: mysz > królik > świnka morska > szczur > małpa > człowiek. U ludzi DNOC pozostaje w organizmie dłużej niż u przetestowanych gatunków zwierząt.

Na podstawie badań [249] stwierdzono, że jeżeli w krwi człowieka poziom DNOC wynosi poniżej 20 µg/g, nie prowadzi to do wyraźnego uszczerbku na zdrowiu.



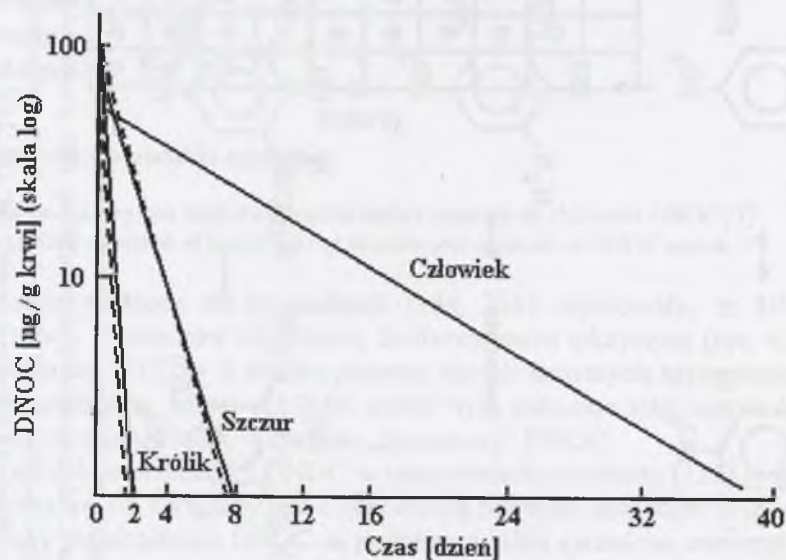
Rys. 4. Droga przemian metabolicznych 4,6-dwunitro-o-krezolu [134, 211, 235]

(I) - alkohol 3,5-dwunitro-2-hydroksybenzylowy, (II) - 4-amino-6-nitro-o-krezol, (III) - 4-acet-amido-6-nitro-o-krezol, (IV) - 6-amino-4-nitro-o-krezol, (V) - 4,6-diamino-o-krezol, (VI) - kwas 3-amino-5-nitrosalicylowy, (VII) - 6-acetamido-4-nitro-o-krezol, (VIII) - 4,6-diacet-amido-o-krezol
Fig. 4. Metabolic pathway of 4,6-dinitro-o-cresol [134, 211, 235]
(I) - 3,5-dinitro-2-hydroxybenzyl alcohol, (II) - 4-amino-6-nitro-o-cresol, (III) - 4-acetamido-6-nitro-o-cresol, (IV) - 6-amino-4-nitro-o-cresol, (V) - 4,6-diamino-o-cresol, (VI) - 3-amino-5-nitrosalicylic acid, (VII) - 6-acetamido-4-nitro-o-cresol, (VIII) - 4,6-diacetamido-o-cresol



Rys. 5. Przemiany DNOC w organizmach szarańczy [125]
 Fig. 5. Conversion of DNOC in locust organism [125]

Szybkość rozkładu DNOC w krwi kilku organizmów przedstawiono na rys. 6 [127].



Rys. 6. Krzywe rozkładu DNOC w krwi człowieka, szczura i królika [127]
 — liczne dawki, — pojedyncza dawka

Fig. 6. Curves of DNOC decomposition in blood of human, rat and rabbit [127]
 — numerous doses, — single dose

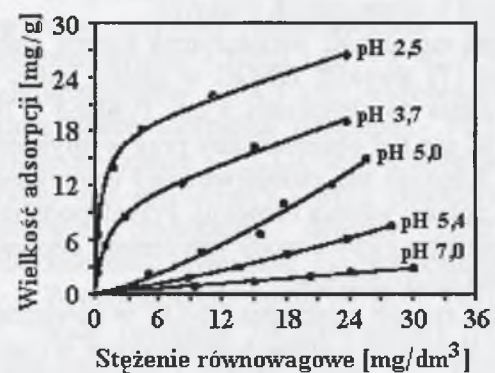
2.1.3. Przemiany w środowisku naturalnym

Badania prowadzone na rozproszonym w postaci aerozolu DNOC (wynik fotolizy o-krezolu w obecności tlenków azotu) [84, 85] wykazały zależność pomiędzy transportem w powietrzu a czasem połowicznego rozkładu i formą tego związku. Stwierdzono [15], że redukcja DNOC w atmosferze jest prawdopodobnie wynikiem reakcji grupy hydroksylowej i nitrowej. Stała szybkości reakcji (fazy gazowej DNOC) z rodnikiem OH wynosi $3,0 \cdot 10^{-14}$ - według Grosejana [83], a według Atkinsona [16] jest to $2,1 \cdot 10^{-13}$. Czas połowicznego rozkładu DNOC [16], w tych warunkach, wynosi > 77 dni. Oceniono [204], że czas przebywania w atmosferze jest wystarczająco długi, by miał wpływ na mokrą lub suchą depozycję.

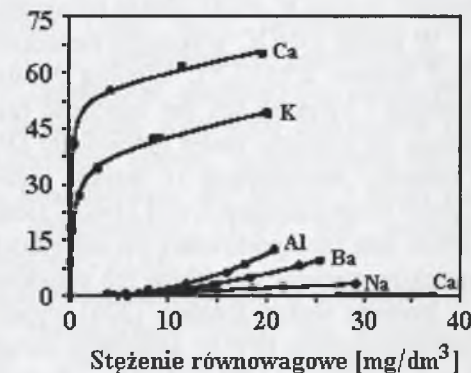
DNOC, który jest w atmosferze w postaci cząsteczkowej, może być usuwany przez deszcz i śnieg. Potwierdziły to badania [2, 138] wykrywające DNOC w kroplach deszczu i śniegu. Obliczony stosunek stężenia DNOC w wodzie deszczowej do stężenia w powietrzu wynosił $5,6 \cdot 10^4$ (w czasie opadów). Związek ten jest przenoszony z powietrza do gleby i wody. Wykrywano jego obecność w warstwie wodonośnej [10, 98].

W wodzie DNOC na skutek dysocjacji może tworzyć wiązania wodorowe [72]; zmniejsza się jego prężność par i spada szansa lotności. Thomas obliczył [229], że czas połowicznego rozkładu wynosi 36 dni, przy ułatnianiu się DNOC z typowej rzeki o głębokości 1m, szybkości prądu rzeki 1m/s i ogólnej szybkości wiatru 3 m/s.

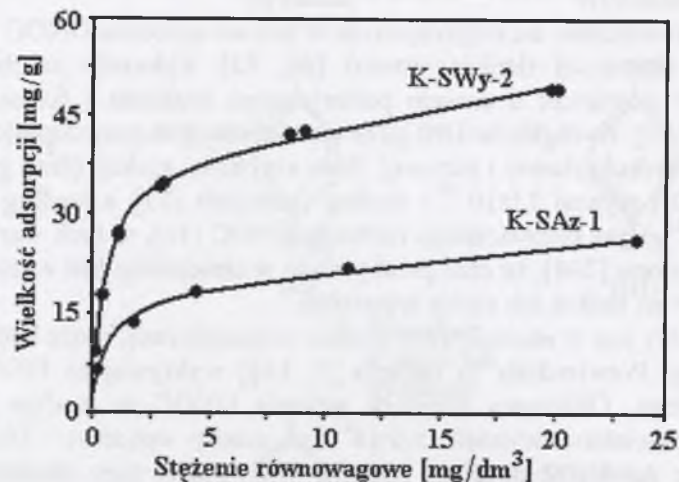
Adsorpcja DNOC w środowisku wodnym zależy wprost proporcjonalnie od pH [76, 116]. Podobna zależność jest w przypadku obecności w wodzie gliny, węgla organicznego, zawiesin i osadu. Efekt zmian wielkości adsorpcji w zależności od zmieniających się warunków (rys. 7÷9) badali również Sheng [209, 210] i Pereira [175].



Rys. 7. Wpływ pH na adsorpcję DNOC przy wysokiej zawartości gliny [209]
 Fig. 7. Influence of pH on DNOC adsorption in high clay contents [209]



Rys. 8. Wpływ rodzaju kationu na adsorpcję DNOC [175], [209]
 Fig. 8. Influence of type of cation on DNOC adsorption [175], [209]



Rys. 9. Wpływ na adsorpcję DNOC przy niskiej (K-SWy-2) i wysokiej (K-SAz-1) zawartości gliny [209]
 K-SWy-2 i K-SAz-1 - montmorillonity o zdolności wymiany kationu 81,6 i 130 (cmol/kg)
 Fig. 9. Influence on DNOC adsorption in low (K-SWy-2) and high (K-SAz-1) clay contents [209]
 K-SWy-2 and K-SAz-1 - montmorillonites with capability of cation change 81,6 and 130 (cmol/kg)

Współczynnik adsorpcji DNOC $K_p = 590$ mg/g [65] wskazuje, że związek ten adsorbuje się w wodzie do zawiesiny ciała stałego i osadu w umiarkowanym stopniu. Z wartości współczynnika biokoncentracji BCF = 40 [123] wynika, że biokoncentracja DNOC w organizmach wodnych nie ma większego znaczenia. Na podstawie współczynnika podziału n-oktanol/woda, którego $\log K_{ow}$ ma wartość 2,85 [142], wynika, że DNOC może ulegać bioakumulacji w organizmach wodnych.

W glebie DNOC wykazuje umiarkowaną mobilność; współczynnik sorpcji gleby (K_{oc}) wynosi $2,35 \pm 2,77$. Według Ammona [7] trwałość DNOC w glebie jest < 1 miesiąca i związek ten ma zdolność ługowania do głębokości 5 cm. Pohland [178] podaje, że pomimo małej mobilności DNOC nie był obserwowany przy wymywaniu z kolumny zawierającej 16 warstw gleby. Również nie zaobserwowano wymywania z gleby rozpuszczalnych soli DNOC (sodu, potasu, wapnia i amonu). Prawdopodobnie DNOC jest transportowany do sąsiednich warstw gleby i wody natężeniem odpływu odcieków z miejsc oprysków lub składowania jego odpadów.

Badania reakcji fotolizy [206] wyjaśniają sposób niszczenia DNOC w powietrzu. Prawdopodobnie DNOC absorbuje światło słoneczne i grupa hydroksylowa wypiera grupę nitrową [122]. Według Schwarzenbacha [206] skok absorpcji DNOC w powietrzu występuje przy długości fali > 300 nm.

Widmo absorpcji DNOC w wodzie wynosi 305 nm. Redukcja fotochemiczna grupy nitrowej jest możliwa jedynie w obecności czynnika redukującego i katalizującego reakcję; nie udokumentowano takiej reakcji w warunkach rzeczywistych.

Sposób degradacji DNOC zależy od rodzaju mikroorganizmów *Pseudomonas* spp., *Escherichia* spp., *Morganella* spp., *Rhodococcus* spp., *Comamonas* spp. [87]. Pewne grupy bakterii: *Pseudomonas* spp. i *Rhodococcus* spp. [79], mogą przerwać pierścień, zamienić grupy nitrowe na hydroksylowe i utworzyć trójhydroksytoluen, inne:

Veillonella alkalescens, *Clostridium pasteurianum*, *Desulfovibrio* sp. [148, 263] mogą powodować redukcję grup nitrowych do aminowych. Produktami rozkładu biologicznego mogą być [256]: 6-amino-4-nitro-o-krzól, 6-acetamido-4-nitro-o-krzól, 2-metyl-6-nitro-katechol, 2-metyl-6-amino-katechol i 2,3,5-trójhydroksytoluen; w warunkach środowiska naturalnego są to niepewne przemiany.

Przebadano rozkład biologiczny DNOC z zastosowaniem mieszaniny mikroorganizmów *Fusarium solani* w ściekach [230, 265], ziemi ogrodowej, mule i osadzie z laguny odpadów [223, 224]. W tych warunkach nie następowała szybka degradacja DNOC.

Uzyskano 99% usunięcie DNOC ze ścieków [170] przy zastosowaniu węgla aktywnego, ale trudność sprawiło wykazanie udziału skutków procesu biologicznego w stosunku do udziału adsorpcji DNOC na węglu aktywnym.

DNOC był odporny na biologiczny rozkład beztlenowy w planktonie morskim zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i w eksperymentach, prowadzonych w warunkach naturalnych [163]. Degradacja prowadzona pod warstwą powierzchniową i w osadzie była niewielka [71] z powodu braku dostępu światła. Badania Bruinsma [43] dowodzą, że DNOC, przy pewnych poziomach dawkowania, może być toksyczny dla wielu typów mikroorganizmów w glebie. W eksperymentach oceniano czas degradacji w glebie w różnych warunkach polowych. Trwałość DNOC w glebie sięgała od 14 dni do > 1 miesiąc [81, 109, 126]. Gleba w tych eksperymentach nie była poddawana obróbce wstępnej celem zaaklimatyzowania mikroorganizmów.

2.2. Metody analizy DNOC

2.2.1. Ocena metodami instrumentalnymi

W próbkach środowiskowych do ilościowego oznaczenia DNOC używa się wysoko sprawnej chromatografii cieczowej (ang. high performance liquid chromatography - HPLC) [6, 19, 45, 154, 207] i chromatografii gazowej (ang. gas chromatography - GC) [58] wspomaganą: detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (ang. flame ionization detection - FID), detektorem wychwytu elektronów (ang. electron capture - ECD), termicznym analizatorem energii, spektrometrią masową (ang. mass spectrometry - MS), detektorem specyficznym dla fosforu i azotu (ang. nitrogen phosphorus detector NPD), ultrafioletem (UV) lub metodami elektrochemicznymi (ang. electrochemical detector - ELD).

W metodzie GC zaleca się [150, 189] przeprowadzenie DNOC w substancję lotną i trwałą pochodną (derywatyzację). Przy zastosowaniu HPLC nie wymaga się derywatyzacji DNOC [2] i metoda jest 20-krotnie wrażliwsza niż spektrofotometryczna [264].

Hottenroth S. ze współpracownikami wykazał [100], że oznaczanie zawartości DNOC w wodzie deszczowej jest mniej pracochłonne przy zastosowaniu HPLC - MS-MS niż w przypadku GC-MS, ale w przypadku chromatografii gazowej uzyskuje się wysoki poziom granicy wykrywalności. Oznaczanie DNOC w kropelkach mgły [101] wykazało, że średnio jest ono większe o $1,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ od jego zawartości w deszczu. Z kolei, różnice w zawartości DNOC, badane w dwóch różnych miastach [99] zarówno we mgłę, jak i w deszczu, były nieznaczne. Czasami weryfikuje się obecność DNOC w próbkach przez np. uzupełnianie chromatografii gazowej spektrometrią

masową [49, 88, 202]. Modyfikacje tych metod pozwalają obniżyć granicę wykrywalności DNOC i/lub poprawić dokładność i precyzję metody.

Oznaczanie DNOC w powietrzu [161] prowadzono wciągając jego zawartość przez filtr do miniaturowego balonu. Przed analizą prowadzono ekstrakcję DNOC mieszaniną propanol-glikol. Granica wykrywalności metody wynosiła 0,070 mg/m³ (8ppb).

Określano również zawartość DNOC w wodzie deszczowej [86, 205, 234], gruntowej [46, 63], w ściekach [244, 245] i w glebie [143, 189].

Zastosowanie nowej techniki detekcji [86] UV-DAD (detekcja typu Diode Array) podnosi znacznie możliwość identyfikacji. Wykrywalność metody oznaczeń DNOC w wodzie gruntowej to w przypadku HPLC/UV 0,009 µg/dm³ (9ppb), a w metodzie z GC/MS 0,070 µg/dm³ (0,07 ppm); w ściekach wykrywalność wynosiła około 20 µg/dm³ (20 ppm), a w glebie 0,005 mg/kg (5 ppb).

Opracowano alternatywne metody pozwalające wyodrębnić próbkę, ale w oznaczaniu nitrofenoli zawierających DNOC nie są one jeszcze metodami rutynowymi. Jest to: chromatografia z fazą ruchomą w stanie nadkrytycznym (ang. supercritical fluid chromatography - SFC) [166, 181], kapilarna elektroforeza strefowa (ang. capillary zone electrophoresis - CZE) [57] i micelarna chromatografia elektrokinetyczna (ang. micellar electrokinetic chromatography - MEKC) [167].

2.2.2. Testy biologiczne

Testy biologiczne stanowią konkurencję dla metod klasycznych. Wardencki i Namieśnik [260] wskazują dwa kierunki zastosowania metod biologicznych: biomonitoring i bioanalitka. Badania prowadzone są przede wszystkim w celu określenia wpływu toksycznego badanego pestycydu na dany element środowiska [56]. Wykorzystuje się pojedyncze gatunki roślin lub zwierząt, które poddaje się określonym procedurom, najczęściej w warunkach laboratoryjnych [37, 106, 194].

Dla oznaczenia pozostałości pestycydu w środowisku (woda, gleba) stosuje się, w badaniach laboratoryjnych, biotest kiełkowania i wzrostu korzenia na szalkach Petriego [14, 114, 164, 165]. W metodzie można wykorzystać 75 gatunków roślin. Próba polega na ocenie zahamowania wzrostu roślin jako skutek kontaktu z zanieczyszczoną, badaną substancją, glebą lub wodą. Czas narażenia zależy od gatunku zastosowanej rośliny i może wynosić do 28 dni. W krótszym bioteście trwającym 7 dni wykorzystuje się nasiona jęczmienia (*Vulgare Hordeum L.*) [113], [246], [259]; ocenia się zahamowanie wzrostu nasion w zanieczyszczonej glebie.

Proste testy bazujące na ocenie kiełkowania nasion i pomiarze długości przyrostu korzenia jako ocena skutków zanieczyszczenia zalecają EPA [70] i ISO [113, 114].

Ocenę oddziaływania herbicydu na kiełkujące nasiona gorczycy (*Sinapis alba*) i owsa (*Avena sativa*) przeprowadza się według skali 9-stopniowej EWRC [73], przypisując określonym efektom liczbę bonitacyjną od 1 - brak objawów fitotoksycznego działania, do 9 - całkowite zniszczenie. Prowadzono takie testy wysiewając 30 nasion gorczycy (Biała Nakielska) i 18 owsa (Jawor) w ziemi, która była poddawana rozkładowi DNOC [34] i innych herbicydów. Oceniano też [28, 29] przyrost części korzeniowej kiełka rzeżuchy (*Cardamine pratensis*) po 24 godzinach kontaktu z badanym odciekiem DNOC i porównano otrzymane wyniki z próbą wyhodowaną na wodzie destylowanej. Do określenia wyników zastosowano test Studenta [93].

2.3. Metody rozkładu DNOC

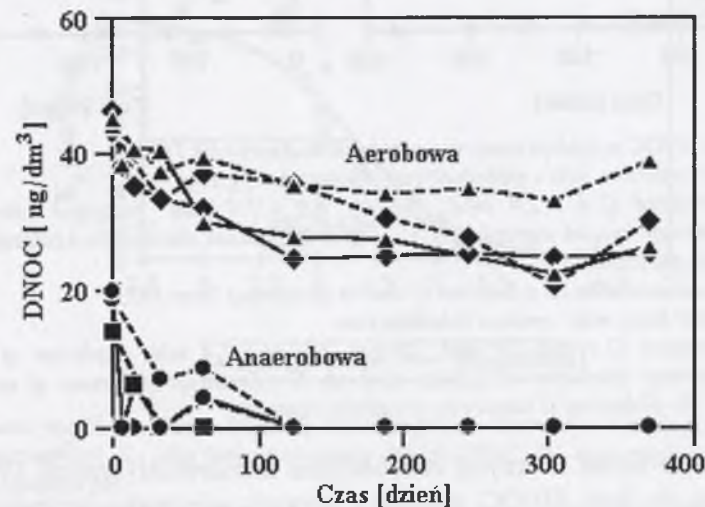
DNOC jako środek ochrony roślin jest obcym czynnikiem wprowadzanym do środowiska naturalnego. Powinien charakteryzować się dużą skutecznością zwalczania chwastów, ulegać szybkiej degradacji do substancji prostych, obojętnych lub niemających istotnego wpływu na środowisko. Niewielkie ilości (określane jako pozostałości) mogą pozostawać dłużej w środowisku.

Część herbicydu trafia również do gleby, ulegając w niej różnym procesom biologicznym i fizykochemicznym, w wyniku których następuje jego zanikanie. Główną rolę w procesach rozkładu herbicydów odgrywiają mikroorganizmy glebowe. Oprócz tego część herbicydu jest wiązana przez glebę, pobierana przez korzenie rośliny uprawnej i chwastów, a także przemieszcza się w głąb gleby. W konsekwencji, pozostałości mogą przedostawać się do wód gruntowych. Złożoność opisanego procesu polega na tym, że wszystkie działania zachodzą niemal równocześnie.

2.3.1. Biodegradacja

Procesy rozkładu biologicznego w środowisku (woda powierzchniowa, gleba) uwarunkowane są podobnymi czynnikami: obecnością i cechami charakterystycznymi mikroorganizmów, temperaturą i wartościami pH. Parametry te w różnym stopniu wpływają na przebieg procesów [120, 222] i różny jest sposób relacji między nimi.

Badania rozkładu DNOC, w warstwie wodonośnej, w modelowych warunkach tlenowych (aerobowych) i beztlenowych (anaerobowych) wykazały [40, 172, 237], że został on przekształcony (przy korygowaniu wartości pH) w ciągu 80 dni w warunkach beztlenowych. Badania Albrechtsena [3] potwierdziły szybki i widoczny rozkład DNOC w tych warunkach. Degradacja w warunkach tlenowych była nieznaczna (rys. 10) [174], co potwierdziły liczne badania [39, 192, 236].



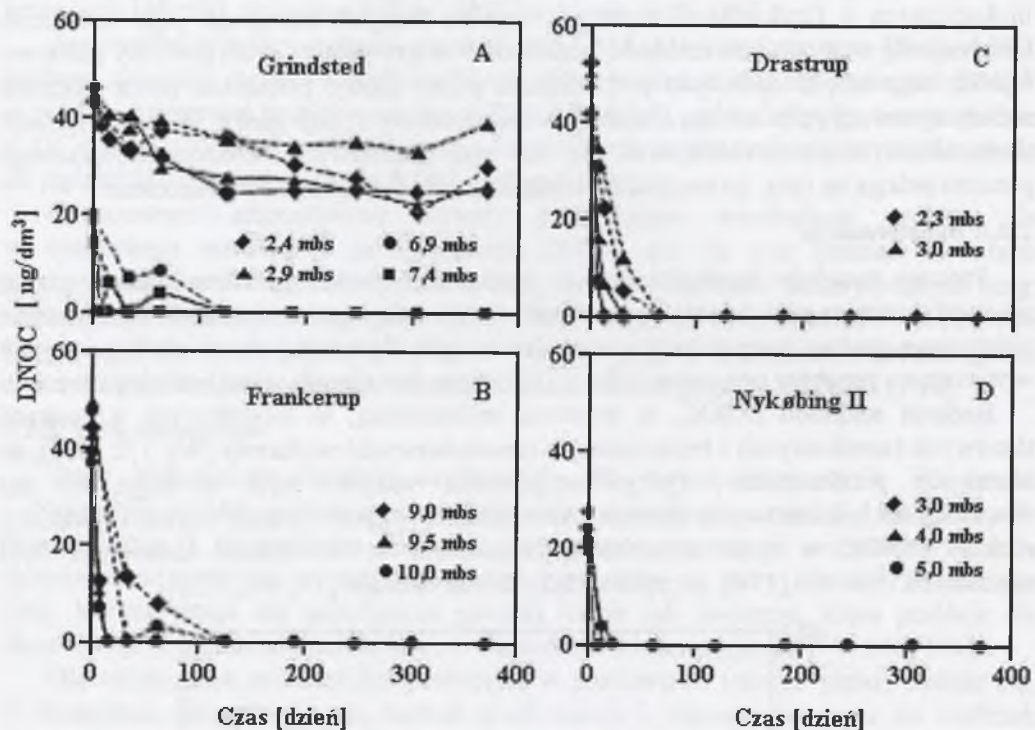
Rys. 10. Tlenowa i beztlenowa degradacja DNOC w warstwie wodonośnej [174]

Fig. 10. Aerobic and anaerobic DNOC degradation in aquiferous layer [174]

Szybki przebieg degradacji w warunkach beztlenowych został pokazany jako abiotyczny. Uważano, że grupy nitrowe DNOC zostają zredukowane do formy

aminowej, tworząc dwuamino-o-krezol, w podobny sposób jaki miał miejsce w warstwie wodonośnej w przypadku analogicznego związku [173].

Prowadzona kontrola warstw wodonośnych z czterech miejscowości duńskich (rys. 11) wykazała, że w warunkach beztlenowych występuje szybka degradacja DNOC, ale wyniki badań kontrolnych wskazywały na powolny przebieg tego procesu [173].



Rys. 11. Stężenie DNOC w funkcji czasu w warstwach wodonośnych [173]
 --- linie kontrolne, mbs - głębokość pod powierzchnią gleby
 A - Grindsted (2,4 i 2,9 mbs: tlenowo, 6,9 i 7,4 mbs: malejąca zawartość żelaza).
 B - Frankerup (spadek siarczanów). C - Drastrup (spadek siarczanów i żelaza). D - Nykøbing II (spadek siarczanów)

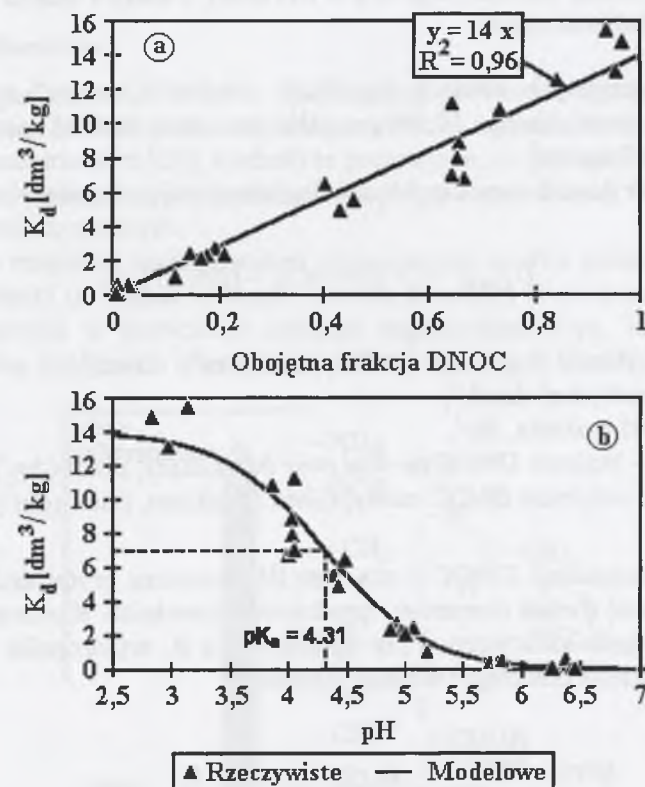
Fig. 11. DNOC concentration as a function of time in aquiferous layer [173]
 --- control lines, mbs - meters below surface
 A - Grindsted (2,4 and 2,9 mbs: oxygen, 6,9 and 7,4 mbs: depletion of iron content).
 B - Frankerup (depletion of sulfates content). C - Drastrup (depletion of sulfates and iron content). D - Nykøbing II (depletion of sulfates content)

Na podstawie badań z innymi substancjami nitroaromatycznymi [97, 129, 193] przypuszczano, że ilość DNOC zmalała z powodu obecności jonów żelaza, które hamowały proces. Okazało się jednak, że występuje jeszcze inny czynnik redukujący – wodór, co stwierdził Arilskov [10] podczas badań degradacji DNOC w osadzie. Równolegle prowadzone badania z iniekcją DNOC do gleby wykazały degradację pestycydu w szybkim tempie pod wpływem żelaza i siarczanu.

Spadek redukcji DNOC w warstwie wodonośnej w dłuższym czasie Arilskov tłumaczy powolną wymianą reaktywnego Fe(III) - Fe²⁺; prawdopodobnie stężenie pestycydu było większe w tym przypadku, niż ma to miejsce w rzeczywistości.

Mechanizm przemian tlenowych DNOC w warstwach wodonośnych uznano za skomplikowany i niepoznany do końca. Rügge [191] uważa, że dodatek pożywki poprawia degradację. Broholm [41] ocenia, że zmiany potencjału wpływają na pH, co ma też przeniesienie na degradację DNOC.

Wyniki badań [41] wpływu zmian pH (od 2,7 do 6,5) na wartość współczynnika podziału K_d wykazały zależność liniową między wartościami współczynnika i obojętną frakcją DNOC (rys. 12). Okazało się, że sorpcja frakcji dysocjowanej jest bez znaczenia. Eksperymenty Weissmähra [261] wykazały, że odpowiednia frakcja określonych kationów na powierzchni gliny ma istotny wpływ na sorpcję.



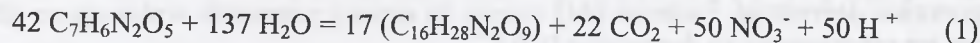
Rys. 12. Zależność współczynnika podziału K_d od zmian pH, w warstwie wodonośnej [41]
 (a), linia regresji, K_d jako funkcja obojętnej frakcji DNOC, (b), linia regresji dla danych z (a), K_d jako funkcja pH

Fig. 12. Dependence of division coefficient K_d on pH changes in aquiferous layer [41]
 (a), regression line, K_d as a function of inert DNOC fraction, (b), regression line for data from (a), K_d as a function of pH

Prowadzono badania [78] rozkładu DNOC w reaktorze z wypełnieniem (szklane kuleczki); wypełnienie dawało dużą powierzchnię kontaktu i umożliwiało utworzenie aktywnej warstewki biologicznej z bakterii [203, 221]. Szybkość degradacji DNOC

była mierzona przy różnych stężeniach dopływu i wartościach pH. Najbardziej pożądanym rozkładem zachodził przy pH = 7,5. Poniżej wartości 6 i powyżej 10 tempo degradacji spadało prawie do zera. Opierając się na badaniach, zaproponowano stechiometryczny przebieg degradacji DNOC zgodnie z równaniami:

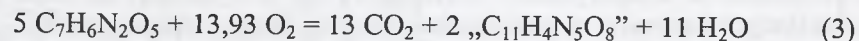
- powstawania biomasy:



- całkowitego utlenienia:



- niecałkowitego utlenienia:



„C₁₁H₄N₅O₈” - rozkład organicznego C i N uzyskany z masy i składu elektronowego, oznaczonego w doświadczeniu.

Bilans dla przyjętych równań degradacji: 10,1% substratu użyta do syntezy biomasy, 79,7% do utleniania i 10,2% przejścia pośrednie. DNOC został rozłożony do poziomu poniżej 5 µg/dm³.

Ustalono wzór do obliczenia szybkości degradacji objętościowej:

$$U_{DNOC} = \frac{z}{V} \cdot ([DNOC]_{in} - [DNOC]_{out}) \quad (4)$$

gdzie:

U_{DNOC} - szybkość degradacji DNOC, µmol·(dm³)⁻¹·dzień⁻¹,

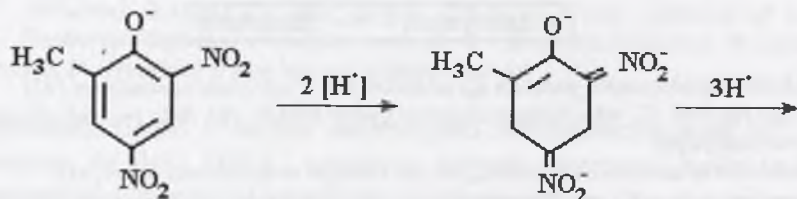
z - wydajność, dm³·dzień⁻¹,

V - objętość reaktora, dm³,

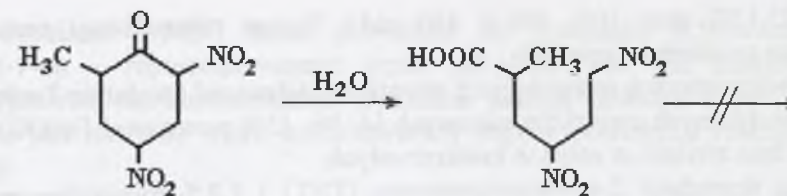
$[DNOC]_{in}$ - stężenie DNOC na dopływie do reaktora, µmol·(dm³)⁻¹,

$[DNOC]_{out}$ - stężenie DNOC na wypływie z reaktora, µmol·(dm³)⁻¹.

W procesie degradacji DNOC z użyciem *Rhodococcus erythropolis* stwierdzono [136] występowanie dwóch izomerów - produktów pośrednich. Kończącym produktem rozkładu był związek alifatyczny. Przy zastosowaniu *R. erythropolis* HL 24-1 [137] mechanizm degradacji przebiegał według schematu:



W pierwszej fazie do DNOC zostają wprowadzone 2 jony wodorowe. Dalsze wprowadzanie jonów tego typu powoduje powstanie 4,6-dwinitroheksanonu:



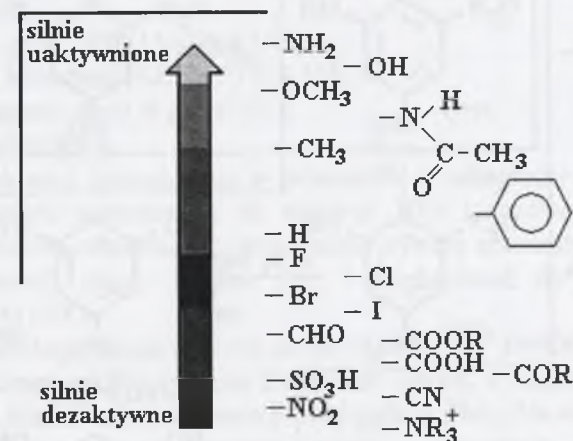
Hydrolyza 4,6-dwinitroheksanonu powoduje powstanie kwasu 4,6-dwinitro-2-metyloheksanowego. Jest to związek chemicznie nietrwały i w efekcie następuje przemiana do azotynu.

Całkowitą degradację DNOC w warunkach beztlenowych uzyskano [169] stosując mikroorganizmy fermentacyjne z grupy: *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Lactobacillus*, *Clostridium*, *Bacillus*, *Pseudomonas*. Metoda ma zastosowanie dla środowiska wodnego.

2.3.2. Rozkład chemiczny

Nowoczesne Procesy Utleniania - NPU (ang. Advanced Oxidation Processes - AOP) opierają się na reakcjach z udziałem rodników hydroksylowych OH[·], które są najsilniejszym utleniaczem [50]. Rodniki te powstają m. in. podczas fotolizy nadtlenu wodoru, rozkładu chloru w środowisku wodnym, podczas reakcji Fentona, rozkładu ozonu w środowisku wodnym.

Ozon może reagować z substancjami organicznymi na dwa sposoby: bezpośrednio lub poprzez rodniki (utleniacz wtórny). Badania Conney i Xi [59] zwróciły uwagę na wpływ podstawnika w pierścieniu związku organicznego (rys. 13) na aktywność utleniania według kolejności: orto > para > meta.



Rys. 13. Wpływ podstawnika w pierścieniu aromatycznym na aktywność związku [59]

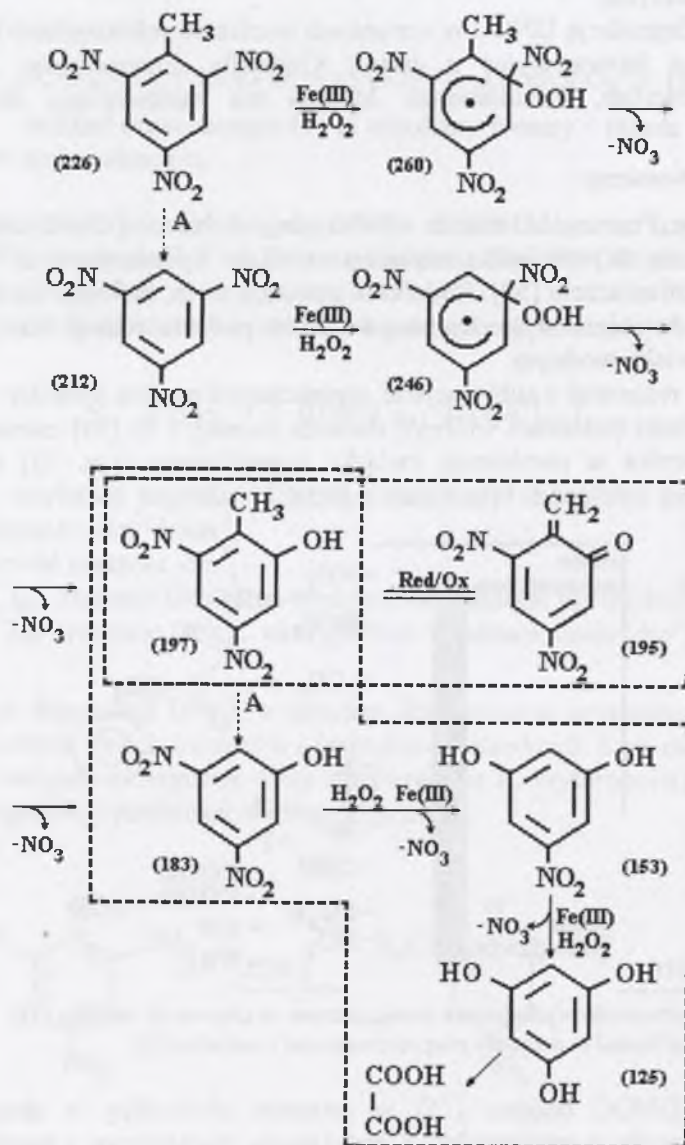
Fig. 13. Influence of ligand in aromatic ring on compound's activity [59]

Utlenianie DNOC badano [75] w procesie elektrolizy z domieszką boru. Stosowano elektrody o powierzchni 3 cm² (anoda diamentowa i katoda grafitowa). Osiągnięto całkowitą mineralizację dzięki wytwarzaniu, na powierzchni anody, dużej ilości rodnika hydroksylowego (OH[·]) - utleniacza. Stopień degradacji rósł wraz ze wzrostem temperatury i natężenia prądu (pomiar prowadzono przy zakresie temperatur

288,15+323,15K oraz 100, 300 i 450 mA). Proces mineralizacji prowadził do całkowitego uwolnienia jonu NO_3^- .

W zaawansowanych technologiach utleniania (Advanced Oxidation Technologies - AOP) aromatycznych związków nitrowych [4, 96, 139] powstawał DNOC - produkt pośredni i inne związki w etapach krótkotrwałych.

Analiza degradacji 2,4,6-trójnitrotoluenu (TNT) i 1,3,5-trójnitrobenzenu (TNB) w procesie Fentona [140] zawiera charakterystyczny pik dla DNOC przy współczynniku (detekcji) 197 ($198 - \text{H}^+ = 197$), którego rozkład przebiega zgodnie ze schematem:



Dalsze utlenianie DNOC może prowadzić do powstania 3,5-dwunitrofenyl-6-metyleno-1-on - reprezentowanego przez pik 195. Ten jon mógłby również charakteryzować dinitrobenzoketon. Dokładna analiza produktów jest utrudniona z powodu powstawania wielu krótkotrwałych etapów pośrednich reakcji utleniania i redukcji.

2.3.3. Spalanie

Procesy spalania pestycydów stosowano przy pozbywaniu się nagromadzonych zapasów. Pierwsze próby podejmowano [197, 201] w latach 80. w Afryce; małe ilości spopieleno w cementowni blisko Kuala Lumpur. Podobne prace prowadziła w Pakistanie D.G. Khan Co. LTD [104]. W Niemczech opracowano pilotażowy projekt [38, 198], obejmujący spopielenie DNOC w fabryce cementu w Tanzanii. Podstawowe elementy instalacji złożono w biurze konstrukcyjnym Uniwersytetu Dar-Es-Salaam i stosując mobilny system wprowadzania odpadów, rozłożono DNOC (rozpuszczony w nafcie) w temperaturze 2273,15K [199].

W piecu do wypalania klinkieru zlikwidowano, po raz pierwszy duże ilości odpadowych pestycydów; spalono $57\,500\text{ dm}^3$ DNOC [200]. Analiza chemiczna wykazała, że DNOC był rozpuszczony w oleju napędowym w stężeniu 20±21%. Hipotetyczna [225] kaloryczność mieszaniny 20% DNOC z olejem wynosi 46054,8 kJ/kg i według obliczeń jest znacznie większa od paliwa stosowanego w piecu do wypalania klinkieru. Struktura chemiczna DNOC sprawia, że żadne nowe pierwiastki nie są wprowadzane do pieca w procesie spopielenia. Potwierdziły to testy prowadzone w laboratorium badawczym Bayer AG w Niemczech.

W cementowni Twiga (Twiga-Portland Cement Co. Ltd.) uzyskano [252] skuteczność rozkładu DNOC na poziomie 99,999% w piecu o długości 59 m i średnicy 3,96 m w warunkach:

- temperatura gazu 1473,15+2273,15K,
- temperatura klinkieru 1623,15+1723,15K,
- czas przebywania gazu w piecu >2 s,
- atmosfera utleniająca.

Dwunitro-orto-krezol umieszczano w pojemniku w odległości 15 m od pieca i po rozpuszczeniu w oleju napędowym do stężenia 10% kierowano bezpośrednio do płomienia pod wysokim ciśnieniem. Opracowano system automatycznego podawania DNOC, by w sposób ciągły zasilać piec i zredukować do minimum kontakt z odpadami (rys. 14) [200].

W okresie 7 tygodni spalono w piecu około $115\,000\text{ dm}^3$ DNOC.

W przeprowadzonej próbie spalania $2\,000\text{ dm}^3$ DNOC z olejem napędowym (1:1) analizowano skład klinkieru i pobierano próbki pyłu z filtra. Na wysokości 70 m nad przewodem kominowym umieszczona sonda rejestrowała temperaturę gazu i zawartość składu produktów spalania (tabela 4, rys. 15).

Rejestrację produktów spalania prowadzono przez okres 15 minut w następujących godzinach pracy instalacji: 15,35, 16,05, 16,35 i 17,00. Między godziną 16,35 i 16,05 wystąpił skok mierzonych wielkości.

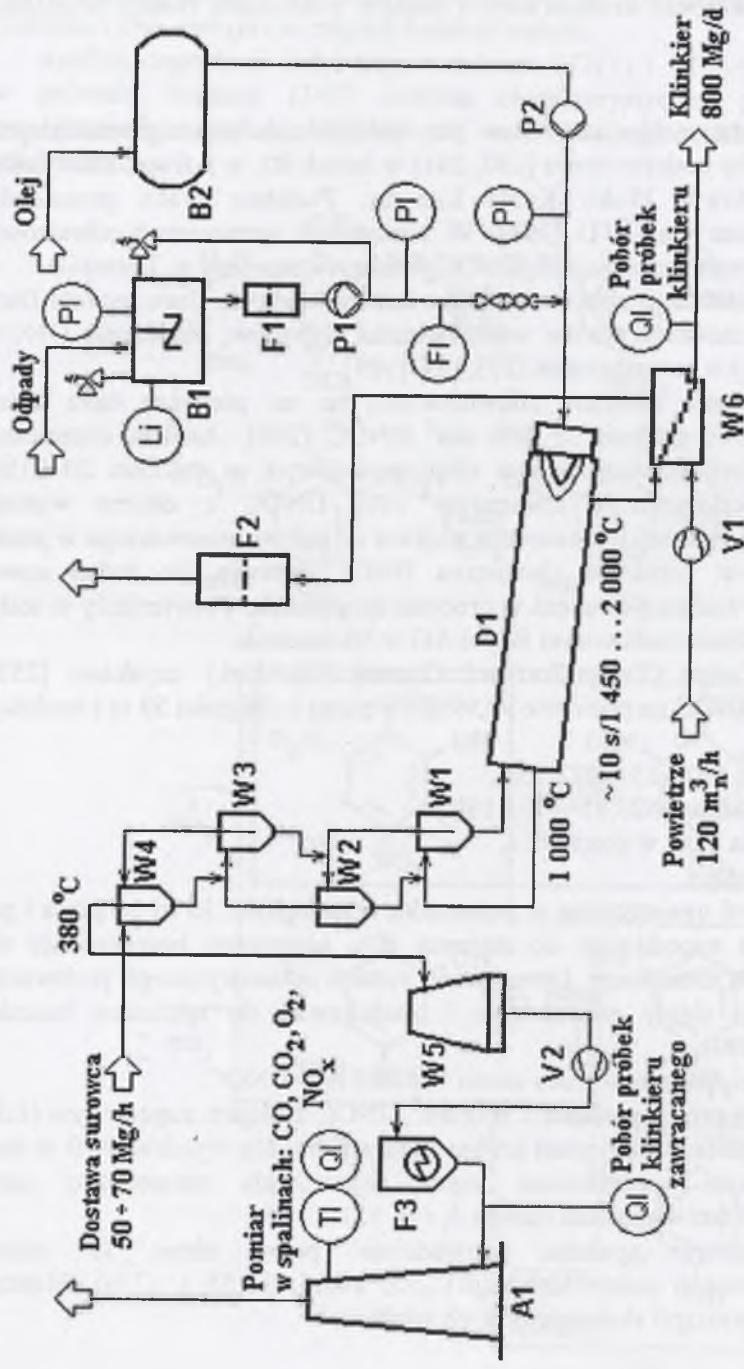
Pomiar gazu z komina pieca do wypalania klinkieru podczas spalania DNOC [200]

Parametr mierzony	Wartość oznaczona M	Odchylenie standardowe s	Wielkości skrajne min. max.
Temperatura gazu z komina, K	548,65	2,83	544,15.....553,15
CO ₂ , mg/m ³	405	27,5	368.....449
CO ₂ , %	6,8	1,2	4,6.....7,9
O ₂ , %	12,1	1,7	10,7.....15,6
NO _x , mg/m ³	809	153	594.....1115
λ (CO _{2 max} /CO ₂)	2,47	0,55	2,02.....3,56

W Polsce prowadzono [217] próby spalania w piecu cementowym 12 odpadowych pestycydów. DNOC w mieszaninie z innymi pestycydami spalano dozując strumień masy z prędkością 400 kg/h; w gazach ani w klinkierze nie stwierdzano obecności pestycydów.

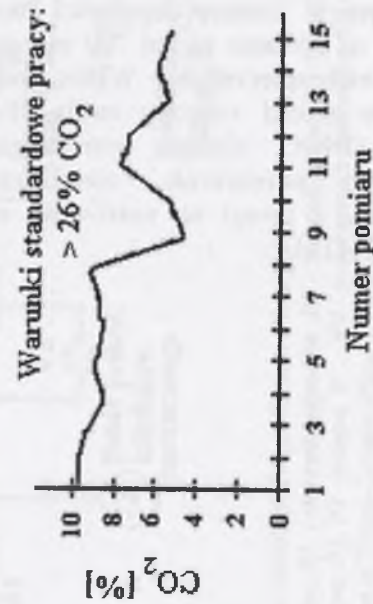
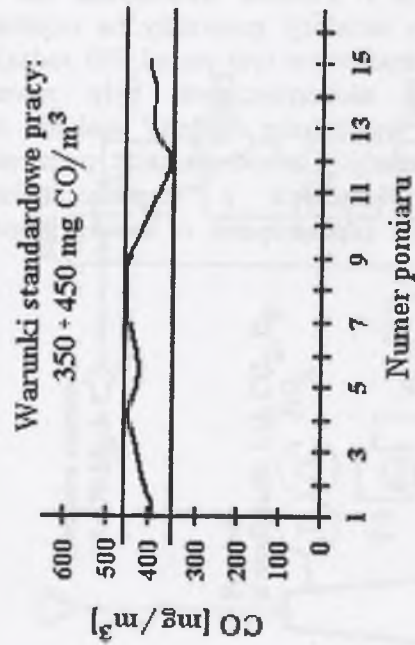
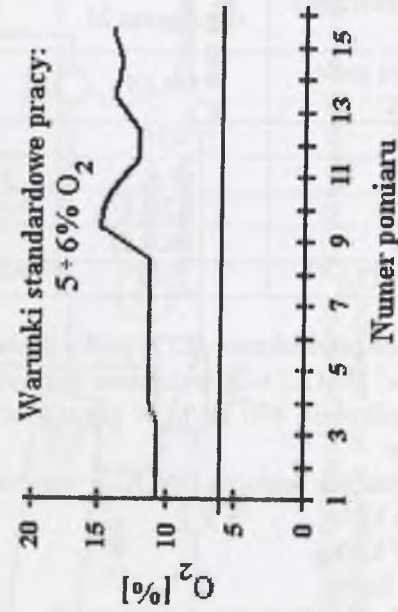
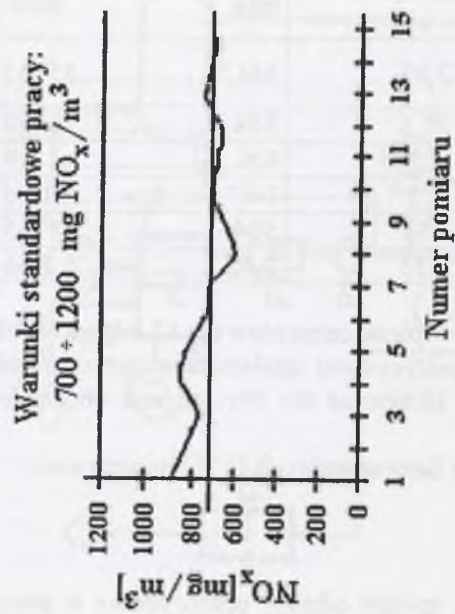
W produktach spalania DNOC w warunkach laboratoryjnych [171] powstawało:
 CO₂ = 1,56 kg/kg,
 H₂O = 0,27 kg/kg,
 NO = 0,30 kg/kg.

Firma Lobbe Dąbrowa Górnicza, Sp. z o.o. spalała odpady pestycydowe w piecu obrotowym firmy Steinmüller (długość 12 m i średnica wewnętrzna 3,2 m) wyposażonym w komorę dopalania. Parametry instalacji pozwalały na uzyskanie pozwolenia na spalanie ponad 700 rodzajów odpadów, w tym ponad 300 rodzajów odpadów niebezpiecznych. Wśród odpadów niebezpiecznych były również nieprzydatne środki ochrony roślin. Pewne wątpliwości budziło spalanie soli sodowych DNOC, dlatego przestrzegano zasady: „wyodrębnienia preparatów zawierających nitrokrezole, zwłaszcza wymieszanych z rozpuszczalnikami organicznymi, z uwagi na możliwość wybuchu (np. preparat o nazwie krezotol sodowy 50)”[117].



Rys. 14. Schemat instalacji Twiga-Cement-Plant [200]

D1 - piec, B1 - zbiornik odpadów, B2 - zbiornik oleju, F1 - filtr (odpady), F2 - filtr (wylot powietrza), F3 - filtr (spaliny), A1 - komin, V1, V2 - dmuchawa, P1, P2 - pompa, W... W4 - podgrzewacz surowców, W5 - chłodnia kominowa, W6 - chłodnica
 Fig. 14. Diagram of Twiga-Cement-Plant installation [200]
 D1 - furnace, B1 - waste container, B2 - oil tank, F1 - filter (waste), F2 - filter (air outlet), F3 - filter (exhaust gas), A1 - chimney, V1, V2 - blower, P1, P2 - pump, W1 ... W4 - raw materials heater, W5 - cooling tower, W6 - cooler



Rys. 15. Rozkład stężenia gazów z próby spalania DNOC z olejem napędowym (1:1) [200]
 Fig. 15. Composition of gas from combustion of DNOC with gas oil (1:1) [200]

3. ZDEFINIOWANIE PROBLEMU BADAWCZEGO

3.1. Cel pracy

Dwunitro-oro-krezol jest pestycydem włączonym do listy niebezpiecznych substancji. Zgromadzony przez wiele lat w różnych magazynach (mogilnikach) spowodował powstanie zapasów, których usunięcie i bezpieczne unieszkodliwienie wiąże się z szeregiem czynności. Pestycyd należy wydobyć z miejsca składowania, przepakować do opakowań transportowych i przewieźć do ostatecznego miejsca unieszkodliwienia. Każda z tych operacji związana jest z użyciem odpowiednich narzędzi i odzieży ochronnej, które muszą być oczyszczone po zakończonej pracy. W związku z tym powstaje dodatkowy problem ścieków zanieczyszczonych DNOC, jako wynik oczyszczania sprzętu.

Na poszczególnych etapach likwidacji mogilnika może również dojść do rozproszenia DNOC i skażenia różnych elementów środowiska; zdarza się, że grunt wokół mogilnika został już uprzednio skażony.

W pracy przeanalizowano trzy różne rozwiązania technologiczne, wzajemnie się uzupełniające, w zależności od formy umiejscowienia DNOC w środowisku, co pozwala na przedstawienie propozycji kompleksowego rozwiązania problemu.

Celem pracy było:

- opracowanie metod unieszkodliwiania DNOC w zależności od formy jego występowania,
- ocena skuteczności metod,
- opracowanie propozycji kompleksowego rozwiązania problemu likwidacji DNOC.

3.2. Tezy pracy

1. Nagromadzone zapasy DNOC, w różnej formie, w środowisku stwarzają zagrożenie dla organizmów żywych, dlatego powinny być wyeliminowane w skuteczny sposób.
2. Poznanie możliwości rozkładu DNOC w glebie (np. małe stężenie na dużej powierzchni) powinno ułatwić wyeliminowanie tego pestycydu z miejsc składowania.
3. Poznanie możliwości bezpośredniego rozkładu DNOC zawartego w wodzie może ułatwić oczyszczanie ścieków.
4. Zastosowanie rozkładu w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury, tj. detonacyjnego spalania, może umożliwić skuteczny rozkład DNOC w sposób ekologiczny i ekonomiczny.
5. Metody wymienione w punktach 2-4 rozwiązują problem likwidacji DNOC w sposób kompleksowy.

3.3. Zakres pracy

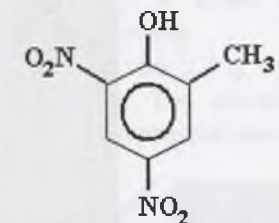
Realizacja postawionego celu pracy oraz też wymagała:

- przebadania rozkładu DNOC w głębszych warstwach gleby, przy wykorzystaniu mikroorganizmów z zastosowaniem modelu,
- zastosowania metod pogłębionego utleniania (ozonowanie, układ ozon/nadtlenek wodoru) do rozkładu chemicznego w warunkach laboratoryjnych,
- wprowadzenia reakcji spalania DNOC w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury, jako paliwa w modyfikowanych materiałach wybuchowych,
- oznaczenia skuteczności rozkładu poszczególnymi metodami za pomocą analizy chromatograficznej i testów biologicznych.

4. METODYKA BADAŃ

4.1. Materiał badany

Badaniom poddano 4,6-dwunitro-o-krezol (DNOC) - herbicyd, insektycyd, fungicyd i akarycyd, zawierający substancję biologicznie czynną (sbcz) o tej samej nazwie. Strukturę i obraz mikroskopowy badanego pestycydu przedstawiono na rys.16.



4,6-dwunitro-o-krezol



Rys.16. Struktura i obraz mikroskopowy DNOC (powiększenie 60x i 200x)

Fig. 16. Structure and microscopy image of DNOC (magnification 60x and 200x)

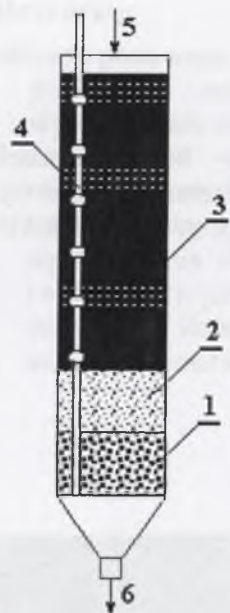
4.2. Biologiczny rozkład DNOC w glebie

Badanie rozkładu DNOC w glebie skażonej znaną ilością pestycydu przeprowadzono [28, 29] w kolumnie szklanej (\varnothing wew. 16 cm, h = 200 cm) (rys. 17), w której umieszczono wzdłuż długiej osi przewód o średnicy 1 cm (z otworami do napowietrzania). Kolumnę wypełniono:

- o żwirem o frakcji 3÷10 mm (warstwa ~ 30 cm),
- o piaskiem (warstwa ~ 30 cm),
- o glebą (warstwa ~ 120 cm).

Gleba użyta do wypełnienia kolumn pochodziła z poletka doświadczalnego ośrodka rolniczego, na obszarze którego nie stosowano środków ochrony roślin. Cechowała ją minimalna przepuszczalność.

W kolumnie umieszczono 50 kg gleby tej samej jakości: wilgotność ~ 20%, pH = 5,5, $N_{\text{ogólny}}$ - 0,115%, C_{org} - 0,936%, $P_{\text{ogólny}}$ - 0,085%. Stosowano dwie kolumny pomiarowe i jedną kontrolną - stanowisko do badań zamieszczono na rys. 18.



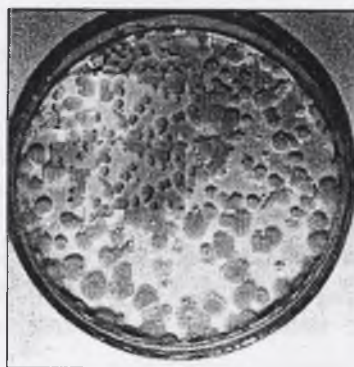
Rys. 17. Przekrój kolumny
 1 - żwir, 2 - piasek, 3 - gleba,
 4 - powietrze, 5 - DNOC, 6 - odciek



Rys. 18. Stanowisko do badań w trakcie montażu
 Fig. 18. Assembly of laboratory installation

Do jednej kolumny pomiarowej (kolumna I) wprowadzano biopreparat, zawierający mikroorganizmy (BIO ACTIV PH), rys. 19, a druga (kolumna II) była kolumną bez biopreparatu. Dla biopreparatu zastosowano odżywkę (AQUAFLOC), której zadaniem było ustalanie odpowiedniego stosunku N:P:K oraz utrzymywanie pH na poziomie ok. 7.

BIO ACTIV PH jest preparatem rozkładającym m. in. fenole, benzen, formalinę. Degradacja przebiega tlenowo lub fakultatywnie tlenowo.



Rys. 19. Kolonie bakterii wchodzące w skład preparatu BIO ACTIV PH (rozc. 1000x)
 Fig. 19. Colonies of bacteria in BIO ACTIV PH preparation (attenuation 1000x)

Pestycyd наносило на глубину, разводя соответствующее его количество в воде дистиллированной и вливая сверху колонны на ее поверхность. Następnie po 24 godzinach górną warstwę gleby wymieszano do głębokości 5 cm, a po kolejnych 24 godzinach glebę zroszono wodą destylowaną - jednodniową dawkę wody na jedną kolumnę przyjęto jako 0,6 dm³, co odpowiadało opadom 150 mm na miesiąc (ilość wynikająca z sumy rocznych opadów w rejonie woj. śląskiego). W trakcie trwania eksperymentu (po pojawieniu się odcieków - rys. 20 zdjęcie odbioru) zmniejszono dawkę wody do 0,3 dm³ na dobę/kolumnę. Po pojawieniu się pierwszego odcieku wprowadzano pożywkę (AQUAFLOC) w ilości 17 g/kolumnę, rozsiewając ją równomiernie i podlewając wodą destylowaną.

Biopreparat (BIO ACTIV PH) w ilości 2,8 g rozprowadzono w 100 cm³ wody i całość rozlano na powierzchni gleby. Ten sposób postępowania stosowano dla kolumny I, natomiast w kolumnie II nie wprowadzano ani pożywki, ani biopreparatu.



Rys. 20. Odbiór odcieków z kolumny
 Fig. 20. Receive of eluate from column

Skażenie gleby pestycydem prowadzono w następujący sposób:

- kolumna I - w 1 dm³ wody destylowanej rozpuszczono 0,386 g NaOH i 1,439 g DNOC. Otrzymany roztwór rozprowadzono na powierzchni gleby.

- kolumna II - w 1 dm³ wody destylowanej rozpuszczono 0,371 g NaOH oraz 1,446 g DNOC. Otrzymane roztwory rozprowadzono na powierzchni gleby.

Bakterie w biopreparacie były bakteriami tlenowymi, w związku z tym prowadzono dwa razy w tygodniu napowietrzanie kolumny powietrzem z butli w ilości 10 dm³ powietrza/kolumnę przy ciśnieniu 13,33 hPa.

4.2.1. Test fitotoksyczności

Test polega na pomiarze przyrostu części korzeniowej kielka rzeżuchy po 24 godzinach kontaktu z badanym odciekem i porównaniu otrzymanych wyników z próbą wyhodowaną na wodzie destylowanej. Nasiona rzeżuchy wysiewa się na płytkę Petriego, wyłożoną bibułą filtracyjną zwilżoną wodą destylowaną i wstawia do termostatu o temperaturze 299 K. Po 24 godzinach wybiera się do dalszego oznaczenia skielkowane nasiona, których korzenie nie osiągnęły długości 1mm. Umieszcza się 25 nasion na odcieku i płytkę wstawia, w ciemni, do termostatu o temperaturze 298±1 K

na 24 godziny. Po tym czasie dokonuje się pomiaru długości części korzeniowej. Identyczny pomiar przeprowadza się w próbie kontrolnej.

Do określenia wyników testu fitotoksyczności zastosowano test Studenta [93]. Przedział, w którym zawiera się wartość oczekiwana, obliczono ze wzoru:

$$P = \left(\bar{x} - t_{n,\alpha} \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \cdot \sum_i^n (x_i - \bar{x})^2} \right) \leq \mu \leq \left(\bar{x} + t_{n,\alpha} \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \cdot \sum_i^n (x_i - \bar{x})^2} \right) \quad (5)$$

gdzie:

P - przedział ufności,

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_i^n x_i,$$

n - liczba wykonanych pomiarów, n = 25,

x_i - i-ty wynik pomiaru (długość części korzeniowej rzeżuchy),

$t_{n,\alpha}$ - funkcja prawdopodobieństwa statystyki t-Studenta, określana w tablicach dla liczby stopni swobody (n-1) i żądanego poziomu ufności $P\{t_0\} = (1-\alpha)$; (t = 2,492 - odczytano z tablic, α - przyjęto 0,98),

μ - wartość oczekiwana.

4.2.2. Oznaczanie skuteczności rozkładu

Skuteczność rozkładu DNOC analizowano za pomocą chromatografii gazowej na aparacie firmy VARIAN 3400. Zastosowano kolumnę kapilarną o długości 60 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm oraz detektor wychwytu elektronów (ECD) i integrator o symbolu IBDH, który umożliwiał automatyczną obróbkę danych. Gazem nośnym był hel o szybkości przepływu 1 cm³/min. Temperatura początkowa kolumny wynosiła 373 K, czas przetrzymywania 5 minut; narost temperatury odbywał się z szybkością 313 K/min. Temperatura końcowa wynosiła 553 K, czas przetrzymywania ponad 20 minut.

4.2.3. Przygotowanie próbek odcieków i gleby do analizy chromatograficznej

Do pobieranego z kolumny odcieku dodawano, na każde 100 cm³ odcieku, 10 cm³ kwasu solnego o stężeniu 19% oraz 150 cm³ chlorku metylenu. Tak przygotowaną mieszaninę wytrząsano przez 10 min., oddzielano CH₂Cl₂ i ponownie do odcieku dodawano nową porcję chlorku metylenu, wytrząsano i rozdzielano. Po odparowaniu chlorku metylenu zmywano ze ścianek kolbki pozostałości próbki 10 cm³ acetonu i próbkę poddawano analizie chromatograficznej.

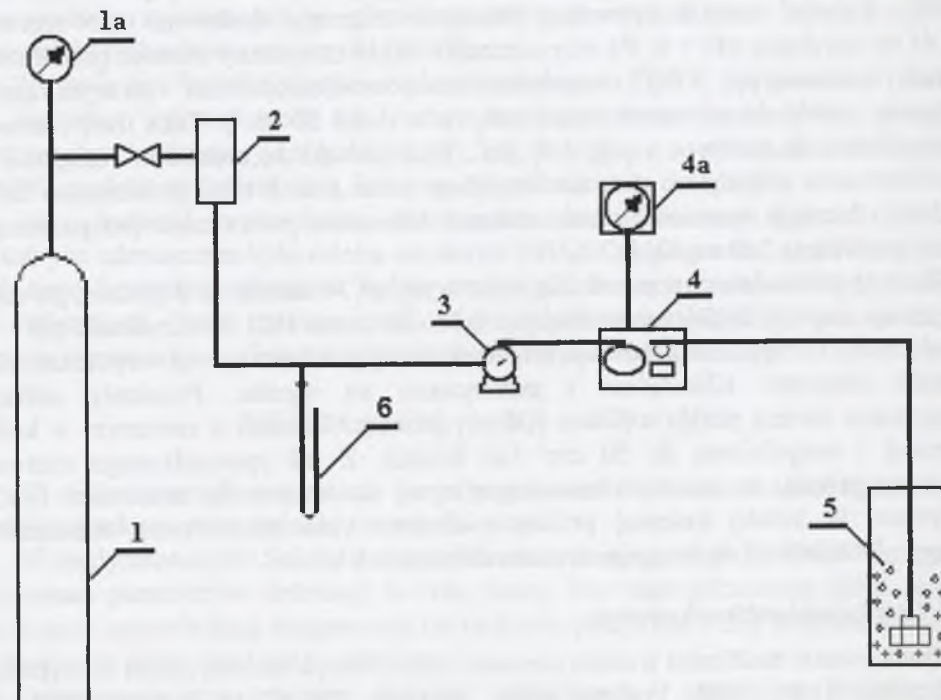
Próbki gleby przygotowano w analogiczny sposób. W kolbie stożkowej umieszczano 100 g gleby i dodawano 10 cm³ kwasu solnego o stężeniu 19%. Następnie zalewano 150 cm³ CH₂Cl₂ i umieszczano na 15 min na łaźni ultradźwiękowej [13]. Ekstrakt odsączało do kolbki okrągłodennej, a do gleby dodawano ponownie 150 cm³ CH₂Cl₂ i powtarzano czynność ekstrakcji z zastosowaniem ultradźwięków. Po dalszej obróbce (odparowanie i usunięcie pozostałości) próbkę analizowano chromatograficznie.

4.3. Rozkład chemiczny DNOC w roztworze

W związku z przesłankami literaturowymi [35, 94, 132], o rozkładzie substancji trudnych do chemicznej degradacji (m.in. aromatycznych związków nitrowych) z użyciem metod pogłębionego utleniania, badano przydatność następujących metod:

- ozonowanie (O₃),
- układ ozon/nadtlenek wodoru (O₃/H₂O₂).

Do badań w obydwu metodach stosowano roztwór DNOC o zawartości 10 g DNOC/dm³ i 100 mg/dm³. Rozkład prowadzono w zestawie aparaturowym (rys. 21), w którym do wytwarzania ozonu używano tlenu z butli, generując go w ozonizatorze Model 200 firmy Sander.



Rys. 21. Schemat aparatury do rozkładu chemicznego DNOC

1 - butla z tlenem, 1a - reduktor, 2 - osuszacz gazu, 3 - licznik gazu, 4 - generator ozonu, 4a - regulator napięcia, 5 - reaktor, 6 - U-rurka

Fig. 21. Diagram of apparatus for chemical decomposition of DNOC,

1 - oxygen cylinder, 1a - reducer, 2 - gas drier, 3 - gas-meter, 4 - ozone generator, 4a - voltage regulator, 5 - reactor, 6 - U-tube

Natężenie przepływu gazu regulowano za pomocą reduktora umieszczonego na butli, odczytując nadciśnienie na U-rurce i mierząc ilość gazu za pomocą licznika.

4.3.1. Ozonowanie

W roztworze zasadowym jony hydroksylowe reagują z ozonem, zgodnie z reakcją:

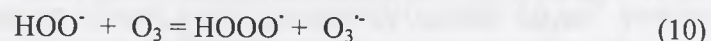
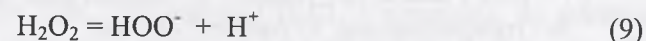


Roztwór pestycydu przygotowano wprowadzając do zlewki o poj. 1,2 dm³ 10 g DNOC i 0,8 dm³ wody destylowanej. Następnie mieszając dodawano 0,1N roztworu NaOH do uzyskania pH = 9. Po rozpuszczeniu osadu otrzymany roztwór przenoszono do kolby miarowej poj. 1 dm³, uzupełniano wodą do objętości 1 dm³ i po wymieszaniu pobierano próbki do utleniania (każdorazowo w ilości 50 cm³). Taką ilość roztworu wprowadzano do reaktora o poj. 100 cm³, typu płuczki ze spiekami. Następnie po ustabilizowaniu przepływu gazu zawierającego ozon (ok. 5 min) przekręcano kurek trójdrożny kierując strumień gazu do reaktora. Utlenianie prowadzono przepuszczając ozon z prędkością 150 mg O₃/h.

Reakcję prowadzono w przedziale czasowym od 30 minut do 8 godzin, po czym otrzymany roztwór zobojętniano dodając 0,1N roztworu HCl do uzyskania pH = 5. Zobojętniony roztwór ekstrahowano toluenem stosując 15 cm³ porcji rozpuszczalnika. Ekstrakt osuszano silikażelem i przesączano na sączku. Pozostały silikażel przemywano świeżą porcją toluenu. Kolejny przesącz łączyło z zawartym w kolbie miarowej i uzupełniono do 50 cm³ (do kreski). Z tak sporządzonego roztworu pobierano próbkę do analizy chromatograficznej na oznaczenie zawartości DNOC w próbce. W każdej kolejnej próbie wydłużano czas prowadzenia utleniania o następne 30 minut aż do osiągnięcia czasu utleniania 8 h.

4.3.2. Układ ozon/nadtlenek wodoru

Zastosowanie nadtlenku wodoru powinno przyspieszyć rozkład ozonu w roztworze alkalicznym [184, 188]. Podjęto próbę rozkładu DNOC w układzie O₃/H₂O₂. Prawdopodobnie reakcja przebiega zgodnie ze schematem:



Roztwór DNOC przygotowano podobnie jak dla prostego ozonowania. Również pozostałe parametry procesu były identyczne. Różnica polegała na dozowaniu nadtlenku wodoru. - na początku każdego 30-minutowego cyklu wprowadzano jednorazowo 3 cm³ 25% roztworu H₂O₂. Po zakończeniu reakcji roztwór przygotowano (tak jak w prostym ozonowaniu) do analizy chromatograficznej.

Zawartość DNOC oznaczano na chromatografie SRI 8610 C metodą wzorca zewnętrznego. Używano argonu jako gazu nośnego, a temperatura kolumny zmieniała się w zakresie 323,15 do 413,15 K.

4.4. Spalanie DNOC w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury

Podczas gwałtownego spalania materiałów wybuchowych wydzielają się znaczne ilości energii, przy zapoczątkowaniu procesu dostarczeniem niewielkiej porcji energii. W efekcie, otrzymuje się znacznie więcej energii od dostarczonej i to w krótkim czasie przy gwałtownym wydzielaniu dużej ilości gazów. Prędkość spalania materiału wybuchowego wzrasta ze wzrostem ciśnienia i dlatego najlepsze efekty uzyskuje się zamykając taki materiał w pojemniku o niewielkiej objętości.

W ostatnich latach przy doborze materiałów wybuchowych do praktycznego stosowania uwzględnia się, oprócz typowych parametrów (właściwości wybuchowe, bezpieczeństwo prowadzenia prac strzałowych, ekonomika), aspekt ochrony środowiska [27, 31-33, 146]. Do ekologicznych materiałów wybuchowych, powszechnie stosowanych w górnictwie niewęglowym, należą Saletrole (ANFO) i materiały wybuchowe emulsyjne (MWE).

W związku z właściwościami wybuchowymi DNOC prowadzono badanie w kierunku wykorzystania tej cechy. Przeprowadzono spalanie w warunkach ekstremalnych (detonacyjne spalanie) [30, 34], polegające na sporządzeniu mieszaniny DNOC z substancją utleniającą, którą można pobudzić do detonacji.

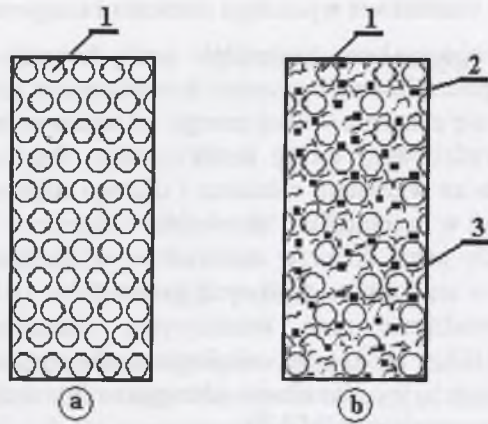
Jako materiał wybuchowy zastosowano modyfikowany Saletrol (ANFO), w którym utleniaczem była saletra amonowa (NH₄NO₃) porowata, a paliwem DNOC. Założono, że reakcja utleniania będzie przebiegała w warunkach stechiometrycznych. W Saletrolach, które zawierają 6% oleju napędowego (C₁₆H₃₄), proces idealnej detonacji prowadzi do powstania prostych substancji według reakcji:



W niekorzystnych warunkach mogą powstawać tlenki azotu i/lub tlenek węgla. Dzieje się tak np. przy zmianie zawartości oleju.

W modyfikowanym Saletrolu wprowadzano w miejsce oleju DNOC. Wymagało to obliczenia parametrów detonacji w celu oceny, czy zaprojektowany skład zapewni uzyskanie odpowiedniej temperatury do rozkładu pestycydu i czy otrzymany materiał wybuchowy może mieć sens praktyczny.

Zastosowano również inny materiał wybuchowy - emulsyjny (MWE), który wytwarza niewielką ilość tlenków węgla i tlenków azotu w czasie detonacji. Skład podstawowy modyfikowanego MWE to 70% emulsji zawierającej: azotan amonu, azotan sodu, wodę i fazę olejową oraz 30% mieszaniny DNOC z granulowanym azotanem amonu. Składniki MWE (poza azotanem amonu) tworzą emulsję, w której dla uczulenia takiego materiału wybuchowego stosuje się nagazowanie. Rozmieszczenie składników w naboju ANFO i MWE przedstawia rys. 22.



Rys. 22. Sposób upakowania składników materiału wybuchowego w naboju (a) - ANFO, (b) - MWE

Ⓐ 1 - saletra amonowa granulowana z olejem,

Ⓑ 1 - saletra amonowa granulowana, 2 - pęcherzyki gazu, 3 - emulsja

Fig. 22. Packing of blasting material components in charge (a) - ANFO, (b) - MWE

Ⓐ 1 - granulated ammonium nitrate with oil,

Ⓑ 1 - granulated ammonium nitrate, 2 - gas bubbles, 3 - emulsion

Aby ocenić przydatność modyfikowanego MWE, przeprowadzono obliczenia parametrów detonacji i ustalono skład zapewniający przebieg reakcji w warunkach stechiometrycznych.

4.4.1. Metoda obliczania charakterystyk detonacji

Najlepszym i najszybszym sposobem porównania wzajemnych parametrów w materiałach wybuchowych jest obliczenie podstawowych wielkości termochemicznych, które wpływają na ciśnienie wybuchu i koncentrację energii. Ponadto, podając średnie ciepło właściwe gazowych produktów wybuchu pośrednio informuje się o stopniu wykorzystania energii wyzwolonej w czasie detonacji materiału wybuchowego do zamiany tej energii na pracę. Obliczenia takie przeprowadzono dla ANFO i MWE, przy założeniu porównywalnej wartości bilansu tlenowego dla tych materiałów wybuchowych. Taki bilans tlenowy powinien zapewniać utrzymanie emisji tlenków węgla i azotu na dopuszczalnym poziomie (przyjmowanym dla górnictwa podziemnego):

- 0,135% dla CO i
- 0,080% dla NO_x w przeliczeniu na NO₂.

Obliczenia charakterystyk detonacji w stanie wybuchu w stałej objętości wymagają [162] ustalenia wzoru materiału wybuchowego, podania energii wewnętrznej lub entalpii tworzenia w temperaturze odniesienia, np. 298 K ($\Delta E_f^{298}, \Delta H_f^{298}$), energii wewnętrznej lub entalpii jako funkcji temperatury. Po uwzględnieniu tych danych można wyliczyć funkcje termodynamiczne, przyjmując równanie stanu BKW [195] dla produktów detonacji:

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + X \cdot e^{\beta X} \quad (12)$$

gdzie:

P - ciśnienie wywierane przez gazy powybuchowe, [MPa],

v - objętość molowa gazu, [dm³],

R - uniwersalna stała gazowa, [J/mol·K],

T - temperatura wybuchu, [K],

$$X = \frac{\kappa \sum x_i \cdot k_i}{v(T + \theta)^\alpha}$$

κ, α, θ - stałe empiryczne,

k_i - kowolumen i-tego składnika,

x_i - ułamek molowy i-tego składnika,

β - stała.

Do rozwiązania równania stanu przyjmuje się wartości stałych i kowolumeny z tabeli 5 [195]:

Tabela 5

Kowolumeny i parametry równań stanu BKW [195]

Stałe		Kowolumeny		
α	0,5	Azot	N ₂	376
β	0,298	Ditlenek węgla	CO ₂	663
θ (K)	6 620	Woda	H ₂ O	376
κ (cm ³ K ^{α} /mol)	10,50			

Parametry użytkowe wylicza się ze wzoru:

1. Ciepło wybuchu w stałej objętości:

$$Q_v = Q_p - Q_o \quad (13)$$

gdzie:

Q_p - sumaryczne ciepło tworzenia produktów wybuchu, kJ/kg,

Q_o - ciepło tworzenia materiału wybuchowego, kJ/kg.

2. Objętość gazów w warunkach normalnych: temperatura standardowa 273,15 K oraz ciśnienie 101,325 kPa:

$$V_o = 22,4 \cdot n_g \quad (14)$$

gdzie:

n_g - suma moli gazowych produktów wybuchu 1 kg materiału wybuchowego, mol/kg.

3. Energia właściwa:

$$f = n_g \cdot R \cdot T_w \quad (15)$$

gdzie:

T_w - temperatura wybuchu, K.

Z otrzymanych wyników wylicza się inne parametry. Obliczone parametry detonacji dla ANFO i modyfikowanych materiałów wybuchowych z dodatkiem DNOC zamieszczono w tabeli 6.

Tabela 6

Parametry użytkowe modyfikowanych materiałów wybuchowych

Parametr	Rodzaj materiału wybuchowego		
	ANFO	ANFO z DNOC	MWE z DNOC*
Skład materiału;			
Składnik palny [%]	5,47	18,65	11,02
NH ₄ NO ₃ [%]	94,53	81,35	70,75
NaNO ₃	-	-	8,12
Woda	-	-	7,71
Faza olejowa	-	-	2,4
Bilans tlenowy B [%]	0	0	0
Gęstość materiału d [kg/dm ³]	0,90	0,90	1,15
Skład chemiczny produktów wybuchu [mol/kg materiału]			
CO ₂	3,88	5,50	4,68
CO	0,00	0,00	0,00
H ₂ O	27,68	22,46	25,53
N ₂	11,82	11,02	9,82
Objętość właściwa produktów wybuchu V _o [dm ³ /kg]	972,16	873,52	880,65
Ciepło wybuchu O _v [kJ/kg]	3750,17	3715,31	3337,53
Koncentracja energii E _v [kJ/dm ³]	3375,16	3343,78	3838,16
Temperatura wybuchu T _w [K]	2753	2836	2532
Średnie ciepło wł. gaz. produktów wybuchu c _v [J/mol·deg]	34,85	35,52	34,75
Ciśnienie wybuchu P _w [MPa]	893,76	827,13	951,49
Idealna praca wybuchu A [kJ/kg]	3100,00	3044,06	2768,13
Energia właściwa f [kJ/kg]	993,06	919,04	827,38

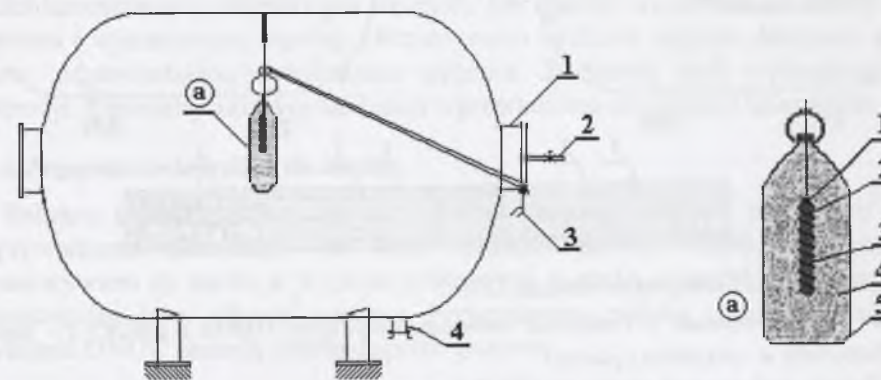
MWE z DNOC* - zawartość NH₄NO₃ jest sumaryczną ilością azotanu (emulsja i mieszanina z DNOC)

Na podstawie obliczonych parametrów (wysoka temperatura wybuchu, ciśnienie) należy przypuszczać, że nastąpi skuteczny rozkład DNOC metodą spalania detonacyjnego.

4.4.2. Przeprowadzenie spalania detonacyjnego DNOC w komorze z zastosowaniem modyfikowanego ANFO

Do badania rozkładu DNOC zastosowano komorę wybuchową o objętości 1,25 m³. Zbudowana była z poziomego walczaka zakończonego dwiema pokrywami. Jedna pokrywa była przyspawana bezpośrednio do walczaka, druga na śrubach umożliwiała otwieranie i dostęp do wnętrza komory. Od góry walczaka umieszczony był otwór, przez który wprowadzano przewody zapalnika elektrycznego.

Nabój zawierający ANFO z DNOC (ø 50 mm i masa = 100 g) uzbrajano w lont pentrytowy zawierający 40 g pentrytu/m. Do lontu przymocowywano zapalnik elektryczny i całość umieszczano w plastikowym pojemniku (a) wypełnionym piaskiem (rys. 23). Pojemnik zawieszano w komorze i po połączeniu obwodu strzałowego - odpalano ładunek.



Rys. 23. Komora i pojemnik z nabojem do rozkładu DNOC w osłonie piasku

1 - pokrywa, 2 - króciec, 3 - przewody zapalnika elektrycznego, 4 - króciec spustowy

Ⓐ 1 - zapalnik elektryczny, 2 - lont pentrytowy, 3 - nabój (ANFO z DNOC), 4 - piasek, 5 - pojemnik

Fig. 23. Chamber and container with charge for DNOC decomposition in sand shield

1 - lid, 2 - stub pipe, 3 - igniter conductors, 4 - outlet stub pipe,

Ⓐ 1 - igniter, 2 - penthrate fuse, 3 - charge (ANFO with DNOC), 4 - sand, 5 - container

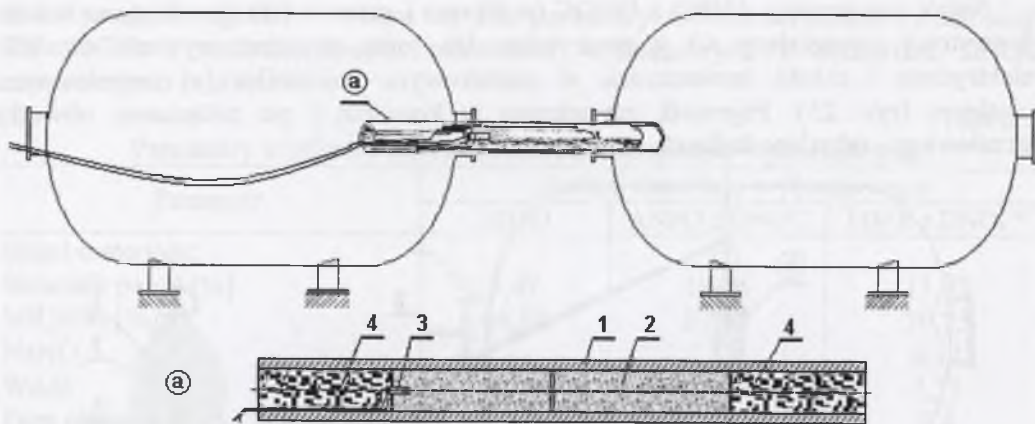
Z komory, 1 minutę po detonacji, pobierano próbkę gazów postrzałowych do pipety szklanej wypełnionej solanką, otwierając zawór kulowy króćca wylotowego komory. Próbkę transportowano do laboratorium, gdzie wykonywano analizy.

Pobierano również piasek, który poddawano analizie na pozostałość DNOC. Próbkę piasku pobierano do woreczka foliowego, po przewietrzeniu komory (30 minut po otwarciu pokrywy). Pipety szklane z próbkami gazu i próbki z piaskiem przechowywano do czasu analizy w warunkach obniżonej temperatury [155].

4.4.3. Przeprowadzenie spalania detonacyjnego DNOC w rurze z zastosowaniem modyfikowanego MWE

Do badań rozkładu DNOC modyfikowanym MWE zastosowano rurę bez szwu (ø 39 mm i grubości ścianki = 6 mm). Naboje materiału wybuchowego (ø 32 mm) zawierały 250 g MWE z DNOC.

Zapakowane w otoczce polietylenowej naboje MWE załadowywano do rury, w której umieszczano 2 naboje. Uzbrajano je w natychmiastowy zapalnik elektryczny i rurę zamykano obustronnie przybitką z piasku. Tak przygotowane naboje wkładano do dwóch zbiorników ciśnieniowych (rys. 24) zamykanych obustronnie. Po połączeniu obwodu strzałowego - odpalano ładunek.



Rys. 24. Komora i rura z nabojem do rozkładu DNOC

Ⓐ 1 - rura stalowa, 2 - materiał wybuchowy emulsyjny (MWE) z DNOC, 3 - zapalnik elektryczny, 4 - przybitka z piasku

Fig. 24. Chamber and pipe with charge for DNOC decomposition

Ⓐ 1 - steel pipe, 2 - emulsion blasting material (MWE) with DNOC, 3 - igniter, 4 - sand tamping

Po detonacji, z obydwu komór, pobierano próbkę piasku, którą poddawano analizie na zawartość DNOC. Próbkę piasku pobierano z każdej komory oddzielnie do woreczka foliowego, po otwarciu pokrywy komory. Próbkę przechowywano do czasu analizy w warunkach obniżonej temperatury [155].

4.4.4. Oznaczenie składników gazowych

W procesach zupełnego i całkowitego spalania w produktach gazowych powstają [255, 258] ditlenek węgla (CO_2) i woda (H_2O). Oprócz tego powstawać mogą składniki szkodliwe: tlenek węgla (CO), tlenki azotu (NO_x), [9, 51, 131, 153, 212, 257, 262].

W przypadku modyfikowanego Saletrolu i MWE zakładano zerowy bilans pierwiastkowy tlenu (bilans tlenowy) [243]; zapewnia to w czasie detonacji, przy prawidłowo prowadzonej technice strzelniczej, powstawanie produktów zupełnego i całkowitego spalania.

Z komory, w której przeprowadzano rozkład DNOC modyfikowanym Saletrolem, pobierano gaz do pipet i wypłukując odpowiednimi roztworami oznaczano stężenie tlenu, tlenku i ditlenku węgla oraz węglowodorów gazowych [168, 180].

4.4.5. Oznaczenie skuteczności rozkładu

Skuteczność rozkładu oznaczano korzystając z chromatografu gazowego firmy Varian, model 3400. Chromatograficzny rozdział składników przeprowadzano w kolumnie kapilarnej z krzemionki ze związaną chemicznie fazą ciekłą, posiadającą oznaczenie fabryczne DB-5 (średnica wewnętrzna kolumny = 0,25 mm, grubość filmu fazy = 0,25 μm). Używano kolumny o długości 60 m. Termiczne warunki rozdziału: temperatura dozownika = 553 K, temperatura detektora = 573 K. Temperaturę kolumny utrzymywano początkowo w ciągu 5 min w 353 K, a następnie

programowano prędkość 283 K/min do 563 K. Gazem nośnym był hel o prędkości przepływu 1 ml/min.

Identyfikację składnika oznaczanego przeprowadzano na podstawie porównania czasów retencji substancji wzorcowej. Ilościowe oznaczanie wykonywano metodą kalibracji zewnętrznej. Sporządzano z substancji wzorcowej DNOC roztwór w dichlorometanie o określonym stężeniu. Do aparatu wprowadzano znaną objętość roztworu i wykonywano analizę. Otrzymywano wielkość sygnału detektora w postaci pików, odpowiadającą określonemu stężeniu. Z danych tych wykreślono krzywą kalibracji. Parametry krzywej kalibracji wprowadzono do pamięci integratora.

4.4.6. Przygotowanie próbek do analizy

Pobrą próbkę piasku zalewno kolejno dwiema porcjami po 50 cm^3 acetonu i prowadzono ekstrakcję na łaźni ultradźwiękowej. Ekstrakty przesączano, odparowywano do sucha w wyparce próżniowej, a suchą pozostałość standaryzowano rozpuszczając ją w 10 cm^3 acetonu. Przygotowaną próbkę poddawano analizie na zawartość DNOC metodą chromatografii gazowej.

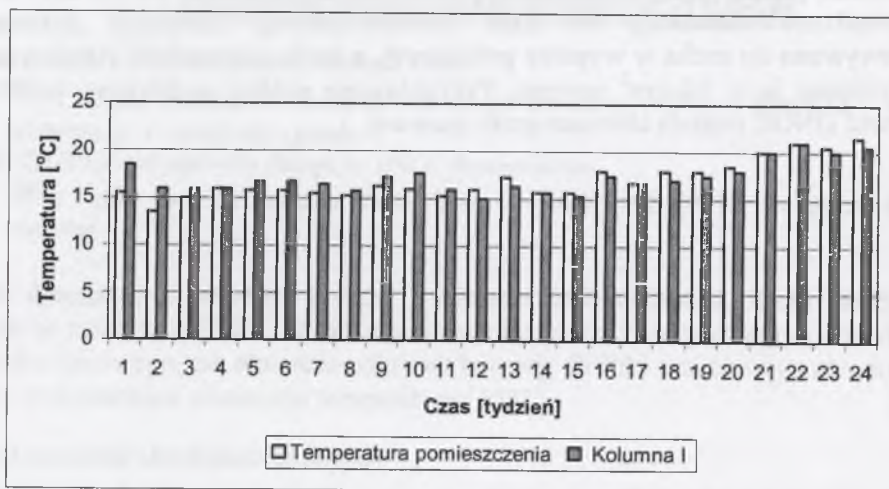
5. ANALIZA I Dyskusja Wyników Badań

5.1. Wyniki badań biologicznego rozkładu DNOC w glebie

5.1.1. Wyniki testów fitotoksyczności

Podczas trwania eksperymentu prowadzono 1x w tygodniu pomiar temperatury gleby i otoczenia, a 1x w miesiącu - pomiar pH odcieku w poszczególnych kolumnach. Wyniki pomiarów zamieszczono na wykresach (rys. 25 i 26).

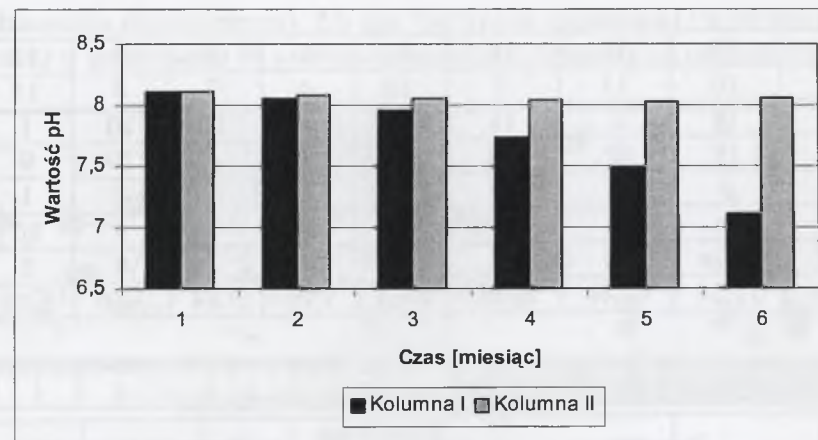
Raz w tygodniu pobierano próbki odcieku, na którym wykonywano test fitotoksyczności; wyniki przedstawiono w tabelach 7 i 8. Graficzny obraz testu fitotoksyczności przedstawiono na rys. 27-29, a udział długości korzeni rzeżuchy wysiewanej na próbkach po 1, 3 i 5 miesiącach przedstawiono na rys. 30.



Rys. 25. Przebieg zmian temperatury w czasie trwania eksperymentu
Fig. 25. Changes of temperature during experiment run

Temperatura pomieszczenia, w którym prowadzono badania rozkładu biologicznego DNOC, wynosiła średnio 290,2 K. Maksymalna temperatura pomieszczenia osiągnęła wartość 294,7 K, a minimalna 286,7 K; różnica między tymi temperaturami to 8,0 K.

Średnia temperatura kolumny, w której rozkładano DNOC, wynosiła 290 K. Maksymalna temperatura tej kolumny to 294,2 K, a minimalna 288,2 K. Różnica między wartością maksymalną i minimalną wynosiła 6,0 K.



Rys. 26. Przebieg zmian pH odcieku w kolumnach z DNOC
Fig. 26. Changes of eluate pH in columns with DNOC

Odczyn odcieku z kolumny I, w której były mikroorganizmy, zbliżał się do wartości obojętnej; z początkowej wartości ~ 8 osiągnął po sześciu miesiącach wartość pH ~ 7. W kolumnie II (bez mikroorganizmów) odczyn odcieku utrzymywał się na niezmiennym poziomie w czasie trwania badań - był słabo zasadowy z wartością pH ~ 8.

Tabela 7

Wyniki testu fitotoksyczności

Nr ziarna	Długość korzenia rzeżuchy [mm]								
	Kolumna kontrolna			Kolumna I			Kolumna II		
	Miesiąc wysiewu			Miesiąc wysiewu			Miesiąc wysiewu		
	1	3	5	1	3	5	1	3	5
1	17	21	16	11	9	12	10	5	6
2	12	12	6	12	9	7	10	2	4
3	9	4	14	10	12	14	6	1	3
4	10	14	2	10	5	10	9	0	4
5	16	6	10	9	6	11	6	1	7
6	20	16	12	7	1	7	11	7	6
7	11	10	16	10	1	12	7	6	7
8	13	6	12	8	12	7	4	9	6
9	10	6	8	12	10	8	8	10	7
10	12	4	11	7	6	7	11	7	6
11	8	19	17	6	6	6	10	8	3
12	5	20	16	9	7	7	7	7	5
13	12	22	8	13	15	8	3	8	4
14	15	7	15	10	6	8	6	0	2
15	16	3	12	6	7	11	8	0	2
16	11	8	14	13	8	4	9	0	2
17	10	20	9	7	13	6	5	1	2
18	12	20	15	11	9	6	8	6	2

cd. tabeli 7

19	10	10	16	17	6	9	3	11	1
20	10	15	7	10	4	7	4	11	1
21	18	3	16	6	7	10	10	1	1
22	19	2	15	8	4	4	19	9	2
23	4	4	18	3	1	6	1	1	1
24	0	0	7	4	9	7	9	10	0
25	1	10	3	2	6	2	0	8	3
Średnia	11,24	10,48	11,80	8,84	7,16	7,84	7,36	5,16	3,48

Tabela 8

Ocena statystyczna testu fitotoksyczności

Miesiąc	Parametr	Kolumna kontrolna	Kolumna I	Kolumna II
1	Średnia arytmetyczna \bar{x}	11,24	8,84	7,36
	Odchylenie standardowe σ	5,110	4,833	3,904
	Przedział ufności P	(8,693; 13,787)	(7,146; 10,534)	(5,414; 9,306)
3	Średnia arytmetyczna \bar{x}	10,48	7,16	5,16
	Odchylenie standardowe σ	5,110	3,400	3,997
	Przedział ufności P	(7,061; 13,979)	(5,365; 8,955)	(3,168; 7,152)
5	Średnia arytmetyczna \bar{x}	11,80	7,84	3,48
	Odchylenie standardowe σ	6,037	3,569	2,201
	Przedział ufności P	(7,557; 14,044)	(6,455; 9,225)	(2,383; 4,577)

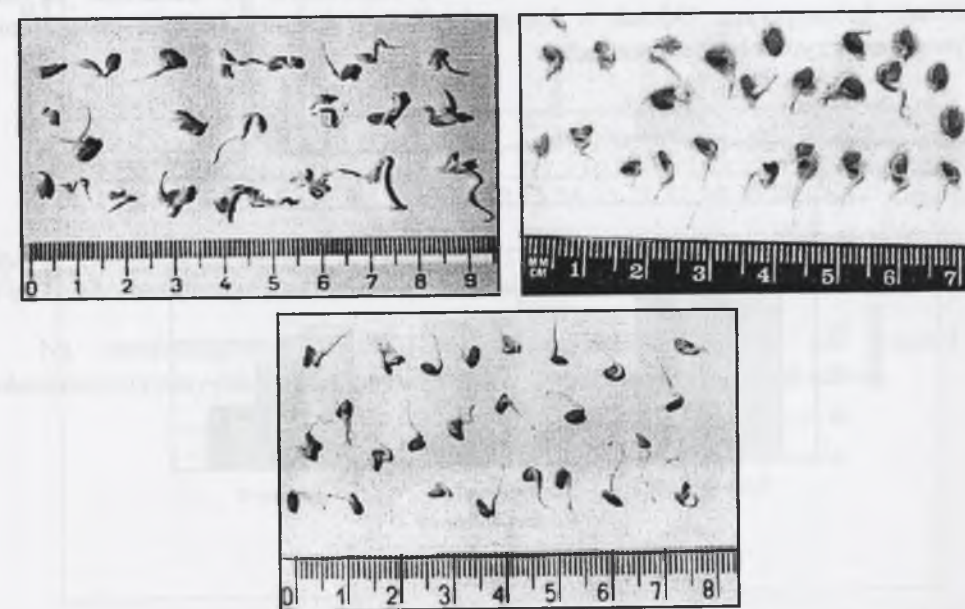
Najdłuższe korzenie miały kielki rzeżuchy, które wyrosły na odcieku z kolumny kontrolnej. Średnia długość wynosiła 11,24 mm (odciek po miesiącu trwania eksperymentu), 10,48 mm (odciek po trzech miesiącach) i 11,80 mm (odciek pobrany po pięciu miesiącach). Korzenie rzeżuchy, które wyrosły na odcieku z kolumny I, miały w analogicznym okresie średnią długość 8,84 mm, 7,16 mm i 7,84 mm. Średnia długość korzeni rzeżuchy (w tym samym czasie), które wyrosły na odcieku z kolumny II, wynosiła odpowiednio 7,36 mm, 5,16 mm i 3,48 mm. Największe różnice w średniej długości korzeni rzeżuchy, w poszczególnych miesiącach trwania eksperymentu, zaobserwowano w kolumnie II.

Po trzech miesiącach trwania eksperymentu różnica w stosunku do długości korzeni, które rosły na odcieku pobranym po miesiącu, wynosiła 2,2 mm; po pięciu miesiącach różnica w stosunku do pomiarów otrzymanych po miesiącu wynosiła 3,88 mm. W kolumnie I różnice w średniej długości korzeni mierzonych w tym samym czasie były mniejsze i wynosiły odpowiednio 1,68 mm (po trzech miesiącach w stosunku do długości po miesiącu) i 1,0 mm (po pięciu miesiącach w stosunku do długości po miesiącu). Porównując średnią długość korzeni rzeżuchy, które wyrosły na odcieku z kolumny I z kolumną II, stwierdzono różnice dochodzące do kilku mm. Korzenie rzeżuchy w kolumnie II były krótsze o 1,48 mm (wysiane na odcieku po

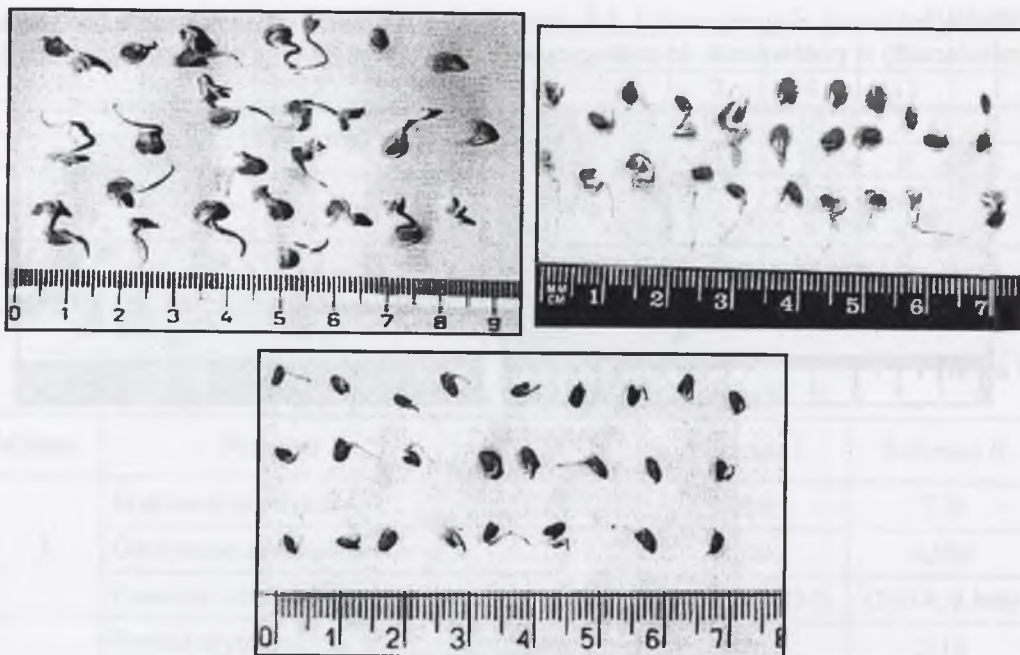
miesiącu trwania eksperymentu), 2,0 mm (po trzech miesiącach) i 4,36 mm (po pięciu miesiącach) w porównaniu do analogicznego okresu wysiewu na odcieku z kolumny I.



Rys. 27. Kielki rzeżuchy wyhodowane w kolumnie kontrolnej po 1, 3 i 5 miesiącach trwania eksperymentu
Fig. 27. Sprouts of cuckoo-flower bred in control column after 1, 3 and 5 months of experiment



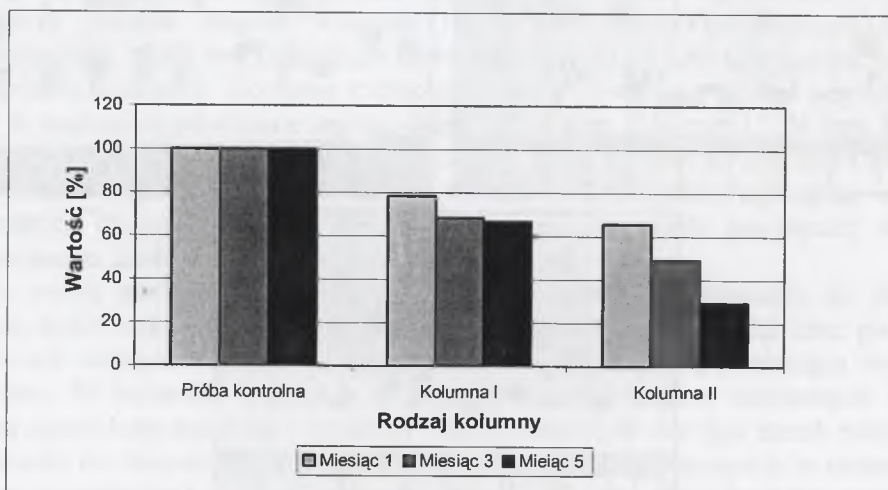
Rys. 28. Kielki rzeżuchy wyhodowane na odcieku z kolumny I po 1, 3 i 5 miesiącach trwania eksperymentu
Fig. 28. Sprouts of cuckoo-flower bred on eluate from column I after 1, 3 and 5 months of experiment



Rys. 29. Kielki rzeżuchy wyhodowane na odcieku z kolumny II po 1, 3 i 5 miesiącach trwania eksperymentu

Fig. 29. Sprouts of cuckoo-flower bred on eluate from column II after 1, 3 and 5 months of experiment

Wyraźna różnica w długości korzeni występuje w kolumnie II (rys. 29) - po pięciu miesiącach trwania eksperymentu korzenie są najkrótsze. W kolumnie tej nie stosowano biopreparatu. Odciek w kolumnie II był skażony DNOC, co ujemnie wpływało na przyrost korzeni rzeżuchy.



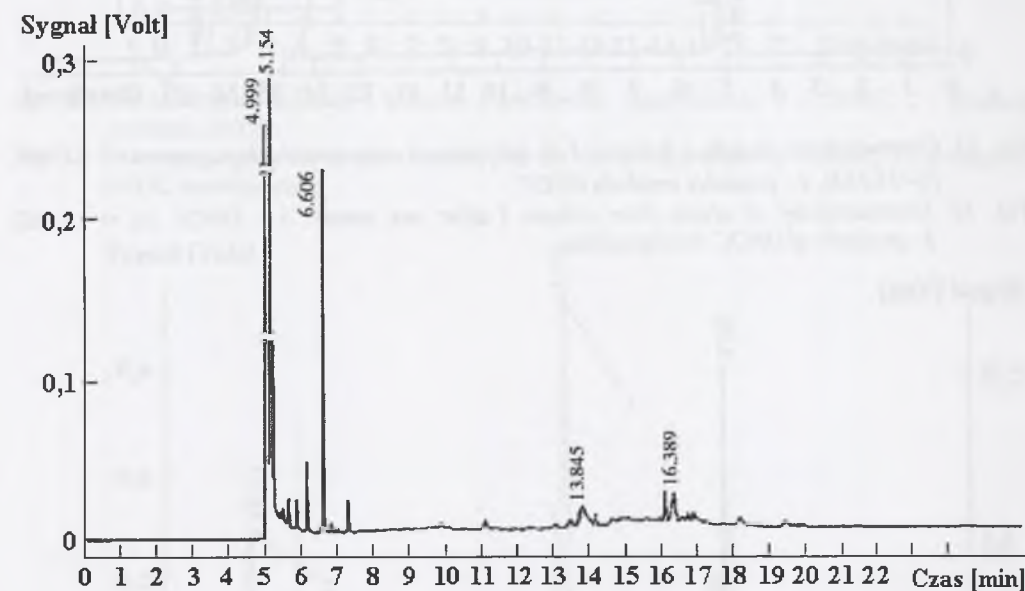
Rys. 30. Udział długości korzeni rzeżuchy w stosunku do próby kontrolnej

Fig. 30. Roots length of cuckoo-flower related to control test

W kolumnie I udział długości korzeni rzeżuchy wysiewanej na próbkach po 5 miesiącach trwania eksperymentu zmalał o 12% w stosunku do analogicznego pomiaru po 1 miesiącu. W kolumnie II (analogiczny okres) był bardziej drastyczny spadek - o prawie 36%. Różnice pomiędzy kolumnami I i II w poszczególnych miesiącach kształtowały się na poziomie 13% (po 1 miesiącu), 19% (po 3 miesiącach) i 37% (po 5 miesiącach).

5.1.2. Wyniki z oznaczania skuteczności rozkładu

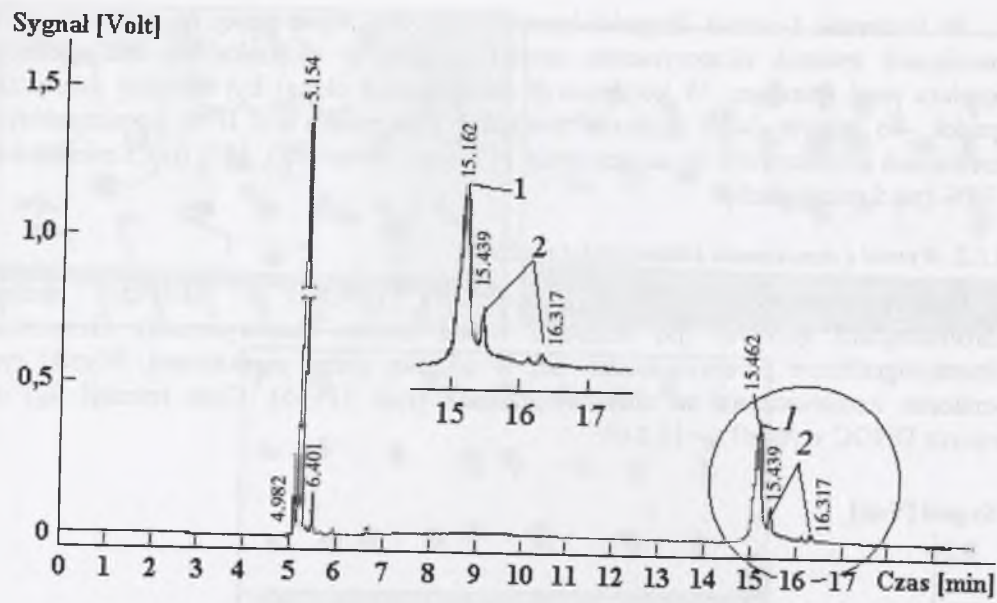
Przeprowadzono identyfikację jakościową DNOC w odciekach metodą chromatografii gazowej (po miesiącu i pod koniec eksperymentu). Oznaczenie chromatograficzne przeprowadzono też w odcieku gleby nieskażonej. Wyniki tych oznaczeń zamieszczono na chromatogramach (rys. 31+35). Czas retencji (t_R) dla wzorca DNOC wynosił $t_R=15,140$.



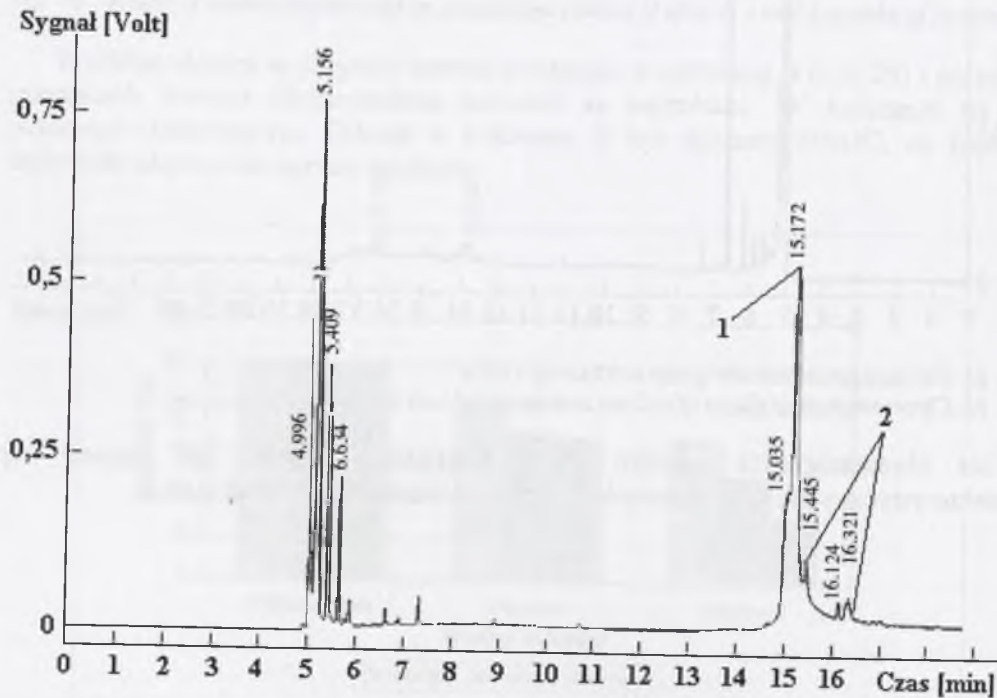
Rys. 31. Chromatogram odcieku gleby nieskażonej DNOC

Fig. 31. Chromatogram of eluate of soil not contaminated with DNOC

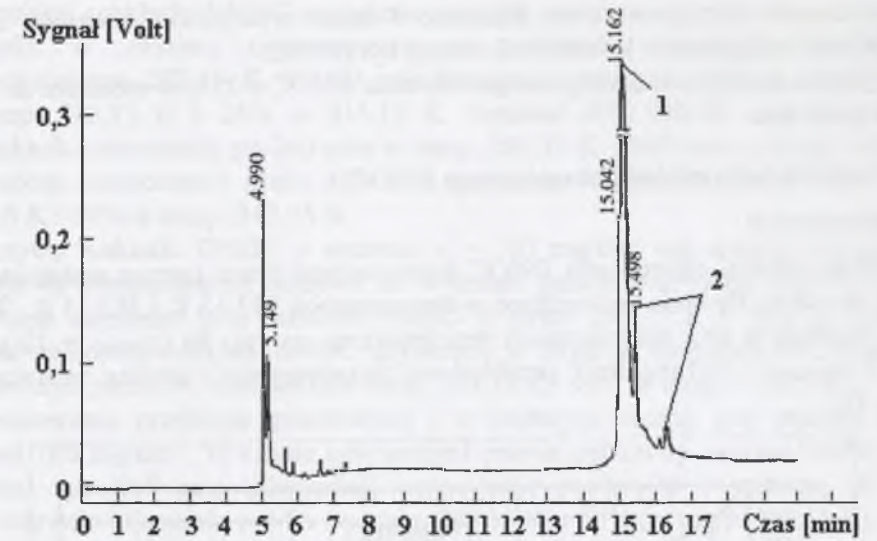
Na chromatogramie odcieku gleby nieskażonej DNOC nie pojawił się charakterystyczny pik tego pestycydu przy czasie retencji $t_R=15,140$ minut.



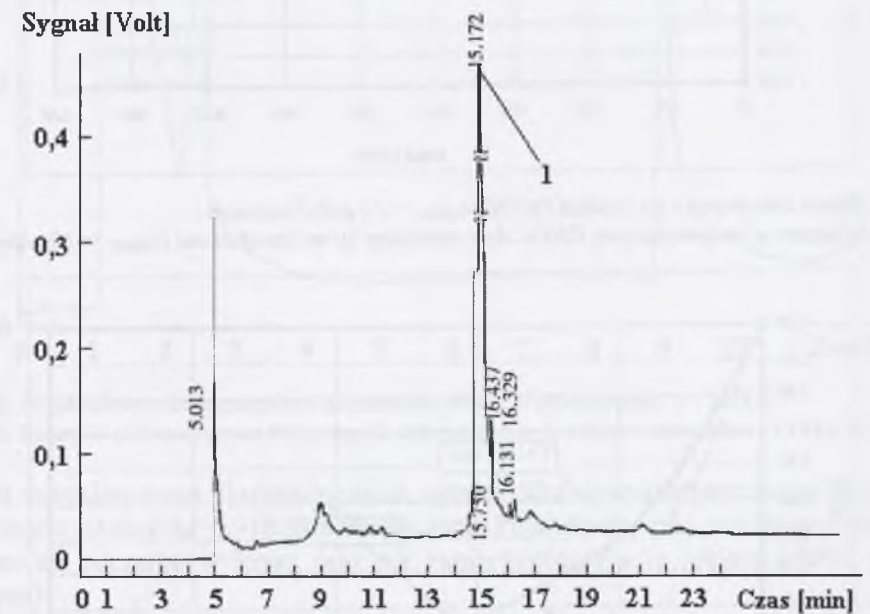
Rys. 32. Chromatogram odcieku z kolumny I po miesiącu od rozpoczęcia eksperymentu: 1 - DNOC ($t_R=15,162$), 2 - produkty rozkładu DNOC
 Fig. 32. Chromatogram of eluate from column I after one month: 1 - DNOC ($t_R = 15,162$), 2 - products of DNOC decomposition



Rys. 33. Chromatogram odcieku z kolumny II po miesiącu od rozpoczęcia eksperymentu: 1 - DNOC ($t_R=15,172$), 2 - produkty rozkładu DNOC
 Fig. 33. Chromatogram of eluate from column II after one month: 1 - DNOC ($t_R = 15,172$), 2 - products of DNOC decomposition



Rys. 34. Chromatogram odcieku z kolumny I pod koniec eksperymentu: 1 - DNOC, 2 - produkty rozkładu DNOC
 Fig. 34. Chromatogram of eluate from column I at the end of experiment: 1 - DNOC, 2 - products of DNOC decomposition



Rys. 35. Chromatogram odcieku z kolumny II pod koniec eksperymentu: 1 - DNOC
 Fig. 35. Chromatogram of eluate from column II at the end of experiment: 1 - DNOC

W odcieku z kolumny zawierającej mikroorganizmy po miesiącu od rozpoczęcia eksperymentu pojawiły się charakterystyczne piki dla DNOC ($t_R=15,162$) i piki pochodzące z rozkładu tego pestycydu. W odcieku z kolumny bez biopreparatu również po tym czasie oznaczono obecność DNOC ($t_R=15,172$) i produktów rozkładu.

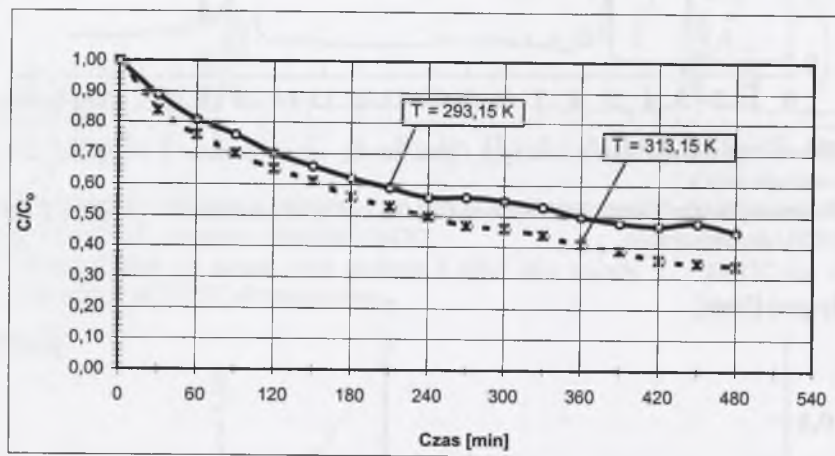
Pod koniec eksperymentu w kolumnie I nadal wykrywano obecność DNOC i produktów rozkładu, a w kolumnie II obecny był DNOC.

Uzyskano zmniejszenie toksycznego działania DNOC o 25% w stosunku do próby bez biopreparatu.

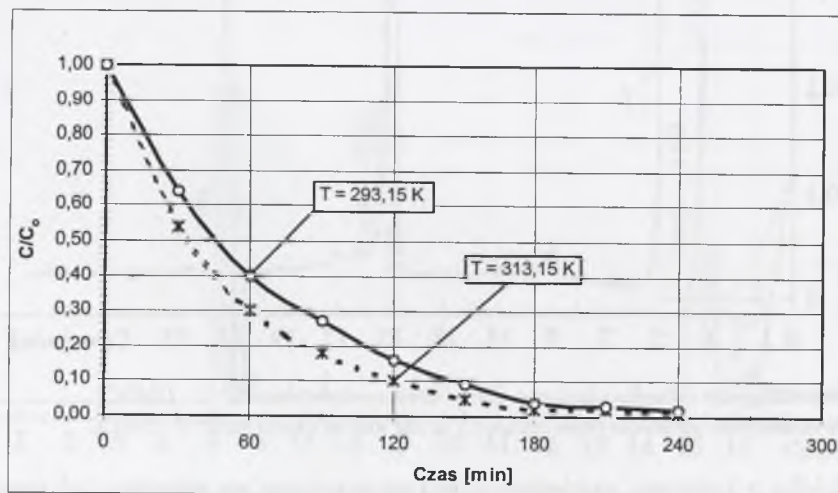
5.2 Wyniki badań rozkładu chemicznego DNOC

5.2.1. Ozonowanie

Przebieg reakcji ozonowania DNOC kontrolowano przez pomiar zmian stężenia DNOC w czasie. Badania prowadzono w temperaturach 293,15 K i 313,15 K. Wyniki zmian stężenia w obu temperaturach przedstawiono na rys. 36 ($c_{DNOC} = 10 \text{ g/dm}^3$) i rys. 37 ($c_{DNOC} = 100 \text{ mg/dm}^3$); przykładowy chromatogram z analizy zamieszczono na rys. 38.



Rys. 36. Wpływ temperatury na rozkład DNOC ($c_{DNOC} = 10 \text{ g/dm}^3$) ozonem
Fig. 36. Influence of temperature on DNOC decomposition by means of ozone ($c_{DNOC} = 10 \text{ g/dm}^3$)



Rys. 37. Wpływ temperatury na rozkład DNOC ($c_{DNOC} = 100 \text{ mg/dm}^3$) ozonem
Fig. 37. Influence of temperature on DNOC decomposition by means of ozone ($c_{DNOC} = 100 \text{ mg/dm}^3$)

Przebieg rozkładu DNOC o stężeniu $c = 10 \text{ g/dm}^3$ w tej metodzie ozonowania zachodzi w obydwu temperaturach w podobnym tempie; wolniejszy jest w temperaturze 293,15 K. Po 60 min utleniania uzyskano 19% rozkładu DNOC w temp. 293,15 K i 24% w 313,15 K. Rozkład 50% DNOC uzyskano w tych warunkach ozonowania po 360 min w temp. 293,15 K i 240 min w temp. 313,15 K. Prowadząc ozonowanie przez 480 min otrzymano rozkład 55% DNOC w temp. 293,15 K i 66% w temp. 313,15 K.

Krzywa rozkładu DNOC o stężeniu $c = 100 \text{ mg/dm}^3$ ma analogiczny przebieg w obydwu temperaturach (krzywe na wykresie prawie pokrywają się). Po 60 min utleniania uzyskano 60% rozkładu DNOC w temp. 293,15 K i 70% w 313,15 K. Prawie całkowity rozkład DNOC uzyskano, w obydwu temperaturach, prowadząc ozonowanie przez 240 min (98% w temp. 293,15 K i 99% w temp. 313,15 K).

Ozonowanie przebiega gwałtowniej i w krótszym czasie, gdy stężenie DNOC wynosi 100 mg/dm^3 . W czasie gdy nastąpił prawie całkowity rozkład DNOC o tym stężeniu (po 240 min utleniania), ozonowanie pestycydu o stężeniu 10 g/dm^3 spowodowało utlenienie w 44% (w temp. 293,15 K) i 50% (w temp. 313,15 K).



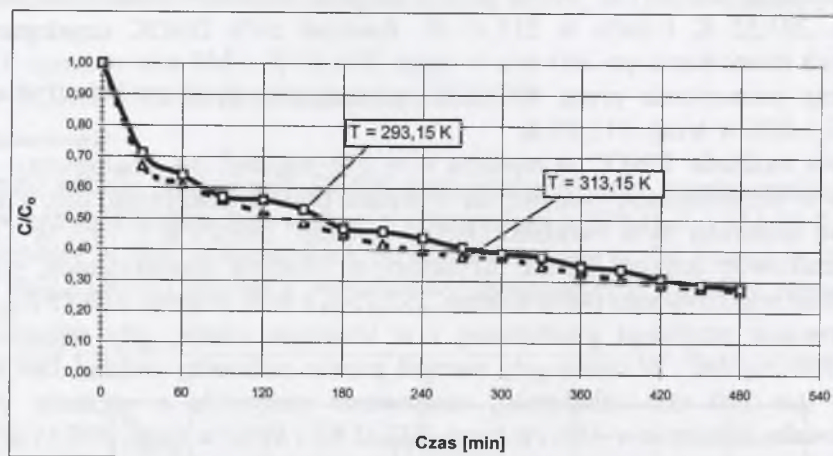
Rys. 38. Przykładowy chromatogram z oznaczania próbki w ozonowaniu: 1 - DNOC
Fig. 38. Example chromatogram from sample determination in simple ozonization: 1 - DNOC

Na przykładowym chromatogramie, oprócz pików charakterystycznych dla DNOC przy czasie retencji $t_R = 8,918$, oznaczono inne. Pojawiły się pik charakterystyczny dla ksyleny na początku wykresu oraz pik zanieczyszczenia za pikiem DNOC (koniec wykresu).

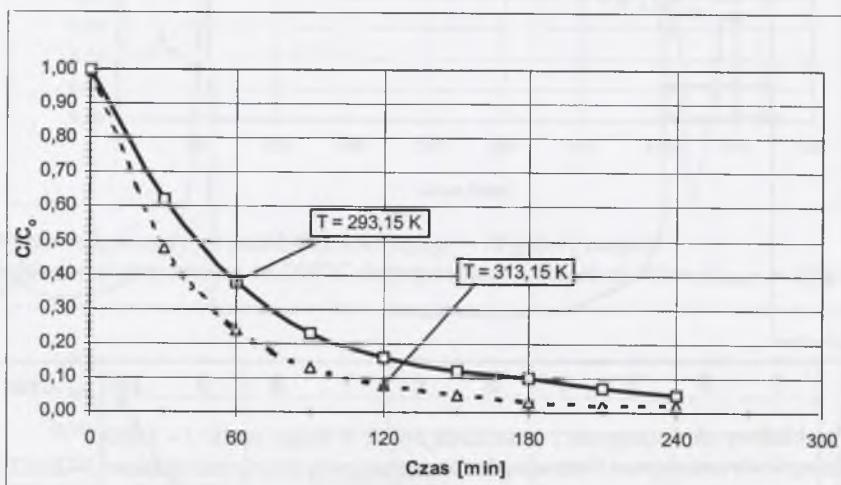
5.2.2. Układ ozon/nadtlenek wodoru

W następnej serii badań próbki poddawano działaniu ozonu i równocześnie wprowadzano nadtlenek wodoru. Wyniki zmian stężenia DNOC w temperaturach 293,15 K i 313,15 K przedstawiono na rys. 39 i rys. 40, a przykładowy chromatogram zamieszczono na rys. 41.

W tabeli 9 podano wyniki analizy w obydwu układach ozonowania DNOC (ozon i ozon/H₂O₂) po 90 minutach utleniania.



Rys. 39. Wpływ temperatury na rozkład DNOC ($c_{DNOC} = 10 \text{ g/dm}^3$) w układzie ozon/H₂O₂
Fig. 39. Influence of temperature on DNOC decomposition in ozone/H₂O₂ system ($c_{DNOC} = 10 \text{ g/dm}^3$)

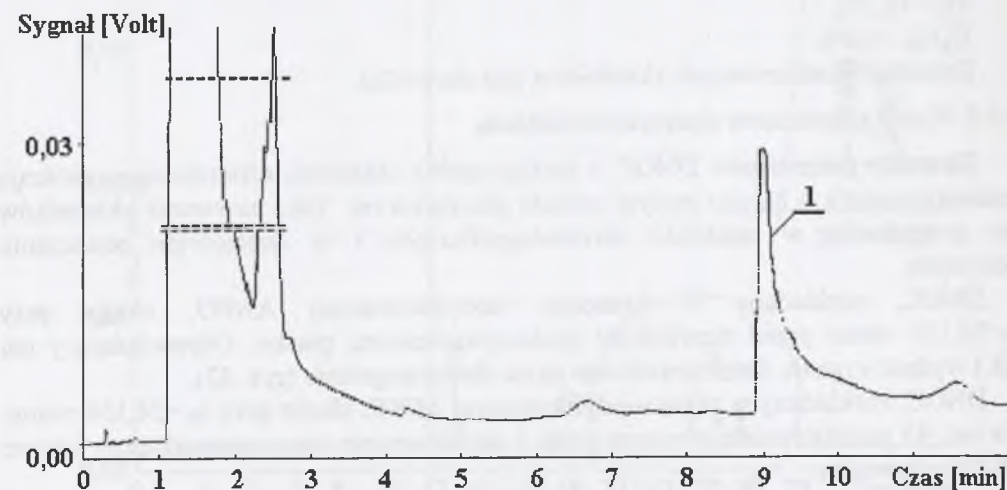


Rys. 40. Wpływ temperatury na rozkład DNOC ($c_{DNOC} = 100 \text{ mg/dm}^3$) w układzie ozon/H₂O₂
Fig. 40. Influence of temperature on DNOC decomposition in ozone/H₂O₂ system ($c_{DNOC} = 100 \text{ mg/dm}^3$)

Charakter krzywych rozkładu DNOC o stężeniu $c = 10 \text{ g/dm}^3$ w układzie ozon/nadtlenek wodoru ma identyczny przebieg; krzywe rozkładu prawie nakładają się na siebie. Po 480 minutach utleniania spadek stężenia DNOC w obydwu temperaturach był prawie identyczny (72% w temp. 293,15 K i 73% dla temp. 313,15 K). Po 180 minutach utleniania uzyskano ponad 50% rozkład DNOC w obydwu temperaturach.

Rozkład DNOC o stężeniu $c = 100 \text{ mg/dm}^3$ następuje w podobnym stopniu w obydwu temperaturach. Wolniej zachodzi w temperaturze 293,15 K. Po 240 minutach utleniania, w układzie ozon/nadtlenek wodoru, uzyskano prawie 100% rozkładu DNOC (95% w temp. 293,15 K i 98% w temp. 313,15 K).

Utlenianie DNOC w układzie ozon/nadtlenek wodoru zachodzi w krótszym czasie dla stężenia DNOC = 100 mg/dm^3 . Tempo rozkładu DNOC jest szybsze niż w przypadku ozonowania.



Rys. 41. Przykładowy chromatogram z oznaczania próbki w układzie ozon/nadtlenek wodoru:
1 - DNOC

Fig. 41. Example chromatogram from sample determination in ozone/hydrogen dioxide system:
1 - DNOC

Na przykładowym chromatogramie, przy czasie retencji $t_R = 8,918$, występuje pik charakterystyczny dla DNOC oraz pik pochodzący od zanieczyszczenia. Zanieczyszczenia pochodziły prawdopodobnie od rozpuszczalników; nie potrafiono wytłumaczyć obecności ksylenu.

Tabela 9

Wyniki analiz ciekłych próbek DNOC po 90 minutach trwania eksperymentu

Zawartość [mas.]	Rodzaj próbki		
	Wzorzec 1% roztwór DNOC w toluenie	Próbka z ozonowania	Próbka z ozonowania w układzie ozon/H ₂ O ₂
DNOC	1,00	0,76	0,61
ksyleny	0,05	0,04	0,04
zanieczyszczenia	0,06	0,07	0,04

Próbka wzorca DNOC (1% roztwór w toluenie) zawierała zanieczyszczenia i ksyleny, które oznaczono również w próbkach po 90 minutach ozonowania. Próbka ozonowania DNOC w układzie ozon/H₂O₂ po 60 minutach charakteryzuje się mniejszą zawartością DNOC (o 0,15) i ksylenów (o 0,03) w stosunku do próbki z ozonowania. Zawartość ksylenów pozostawała na tym samym poziomie w obydwu próbkach.

5.3. Wyniki badań detonacyjnego spalania DNOC w komorze

5.3.1. Wyniki z oznaczania składników gazowych

Składniki gazowe powstające w czasie spalania DNOC w modyfikowanym ANFO nie zawierały tlenu węgla. Wartość średnia pozostałych oznaczonych składników kształtowała się na poziomie:

CO₂ - 0,6%,

O₂ - 18,2%,

C_nH_m - 6,6%.

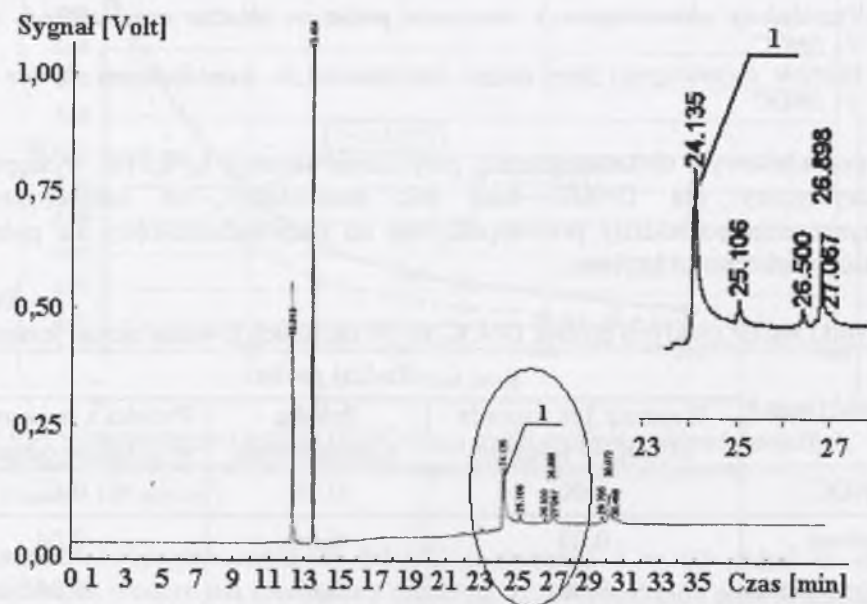
Zawartość analizowanych składników jest niewielka.

5.3.2. Wyniki z oznaczania skuteczności rozkładu

Ekstrakty pozostałości DNOC z piasku oprócz składnika oznaczanego zawierają zanieczyszczenia o bardzo małym udziale procentowym. Taka zawartość składników nie przeszkadza w rozdziale chromatograficznym i w ilościowym oznaczaniu pestycydu.

DNOC, rozkładany w komorze modyfikowanym ANFO, eluuje przy $t_R=24,135$ minut przed niewielkimi zanieczyszczeniami piasku. Odpowiadający mu pik i wydruk sygnału detektora obecne są na chromatogramie (rys. 42).

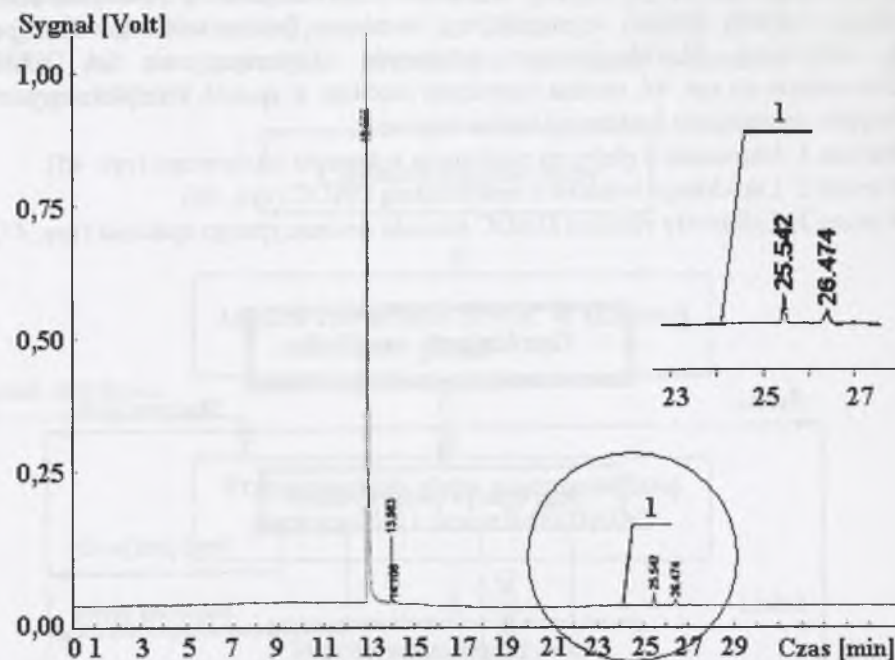
DNOC, rozkładany w rurze modyfikowanym MWE, eluuje przy $t_R=24,134$ minut. Na rys. 43 przedstawiono chromatogram z zaznaczeniem czasu retencji, przy którym DNOC eluowałby.



Rys. 42. Chromatogram z oznaczania pozostałości DNOC w ekstrakcie z piasku: 1 - DNOC ($t_R=24,135$)

Fig. 42. Chromatogram from determination of DNOC residue in extract from sand: 1 - DNOC ($t_R=24,135$)

Na chromatogramie widoczny jest charakterystyczny pik DNOC. Dowodzi to obecności nierozłożonego pestycydu w piasku.



Rys. 43. Chromatogram z oznaczania pozostałości DNOC w ekstrakcie z piasku

Fig. 43. Chromatogram from determination of DNOC residue in extract from sand

Na chromatogramie nie pojawił się charakterystyczny pik DNOC, co dowodzi braku pestycydu w analizowanej próbce.

Wyniki uzyskane z rozkładu DNOC za pomocą modyfikowanego ANFO przy detonacji naboju w komorze w osłonie piasku wskazują na pozostałość nierozłożonego pestycydu. Analiza ilościowa wykazała obecność 90,5 mg DNOC/kg piasku. Warunki detonacji były niekorzystne (mała średnica naboju i słaby opór otoczki materiału wybuchowego), stąd obecność nierozłożonego DNOC.

Przy zdetonowaniu naboju za pomocą modyfikowanego MWE w rurze nie stwierdzono obecności DNOC w analizowanej próbce piasku. Detonacja w rurze miała bardziej sprzyjające warunki do całkowitego rozkładu DNOC. Rura (materiał o dużej wytrzymałości) zakończona przybitką stawiała większy opór dla produktów rozkładu MWE, chociaż zastosowano większą ilość DNOC w materiale wybuchowym.

Obydwa materiały wybuchowe stosowane są przemysłowo do urabiania skał - warunki są bardziej sprzyjające całkowitej detonacji.

6. KONCEPCJA TECHNOLOGICZNA LIKWIDACJI DNOC

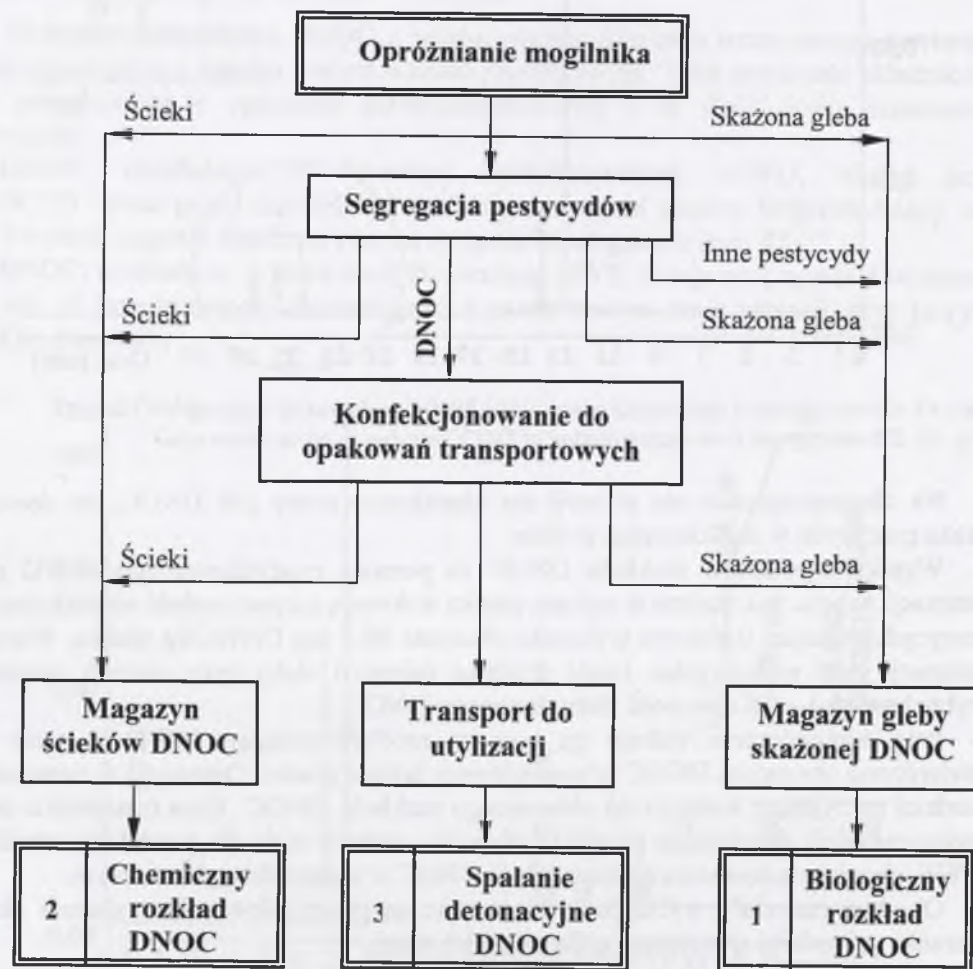
W związku z pozytywnymi wynikami uzyskanymi w przeprowadzonych badaniach rozkładu DNOC, występującego w różnej formie w środowisku, podjęto próbę całkowitej likwidacji tego pestycydu. Opierając się na schemacie przedstawionym na rys. 44, można rozwiązać problem w sposób kompleksowy.

Przyjęto następującą koncepcję technologiczną:

Wariant 1. Usuwanie z gleby na podstawie schematu blokowego (rys. 45).

Wariant 2. Likwidacja ścieków z zawartością DNOC (rys. 46).

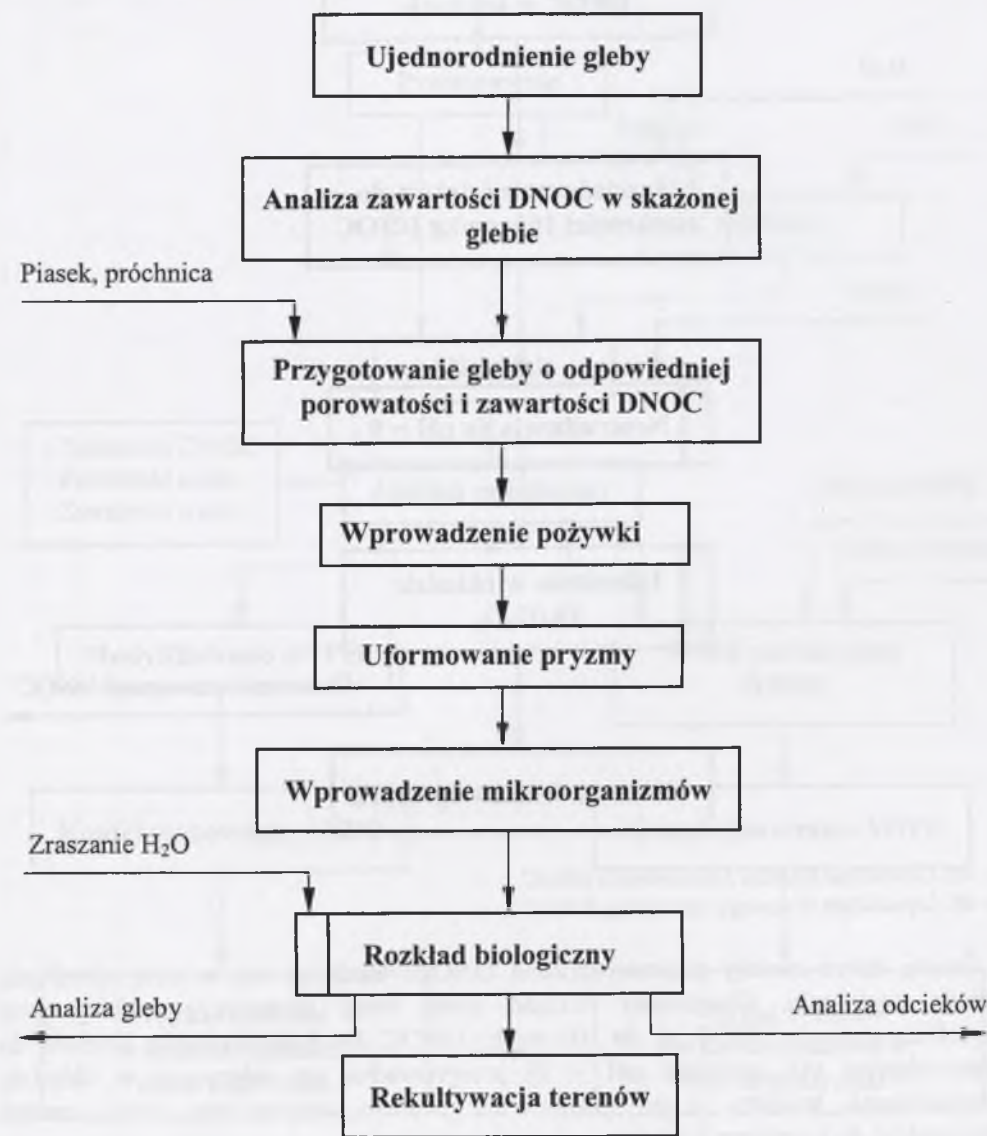
Wariant 3. Całkowity rozkład DNOC metodą detonacyjnego spalania (rys. 47).



Rys. 44. Schemat blokowy kompleksowej likwidacji DNOC
Fig. 44. Block diagram of DNOC complex liquidation

Kompleksowa likwidacja DNOC na podstawie procedur przedstawionych na schemacie blokowym zawiera operacje i procesy jednostkowe, jakie występują przy opróżnianiu mogilnika. Cykl ten zawiera również usuwanie rozproszonych cząstek

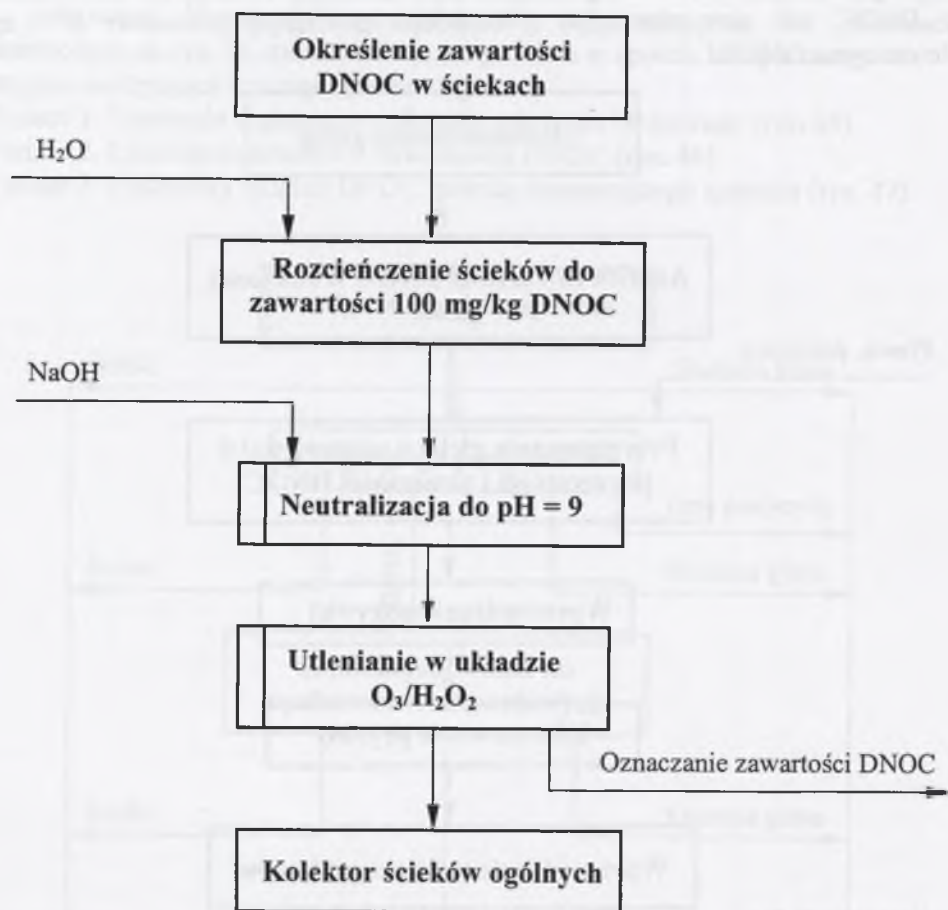
tego pestycydu w różnych miejscach. Gleba zawierająca DNOC (lub gleba skażona wokół mogilnika) podlega procesowi 1 - biologiczny rozkład DNOC. Ścieki zawierające DNOC powstałe z mycia narzędzi i sprzętu, które stosowano przy pracach w mogilniku, poddawane są procesowi 2 - chemiczny rozkład DNOC. Opakowania z DNOC lub rozsypane jego pozostałości podlegają procesowi 3 - spalanie detonacyjne DNOC.



Rys. 45. Schemat blokowy usuwania DNOC z gleby
Fig. 45. Block diagram of DNOC removal from soil

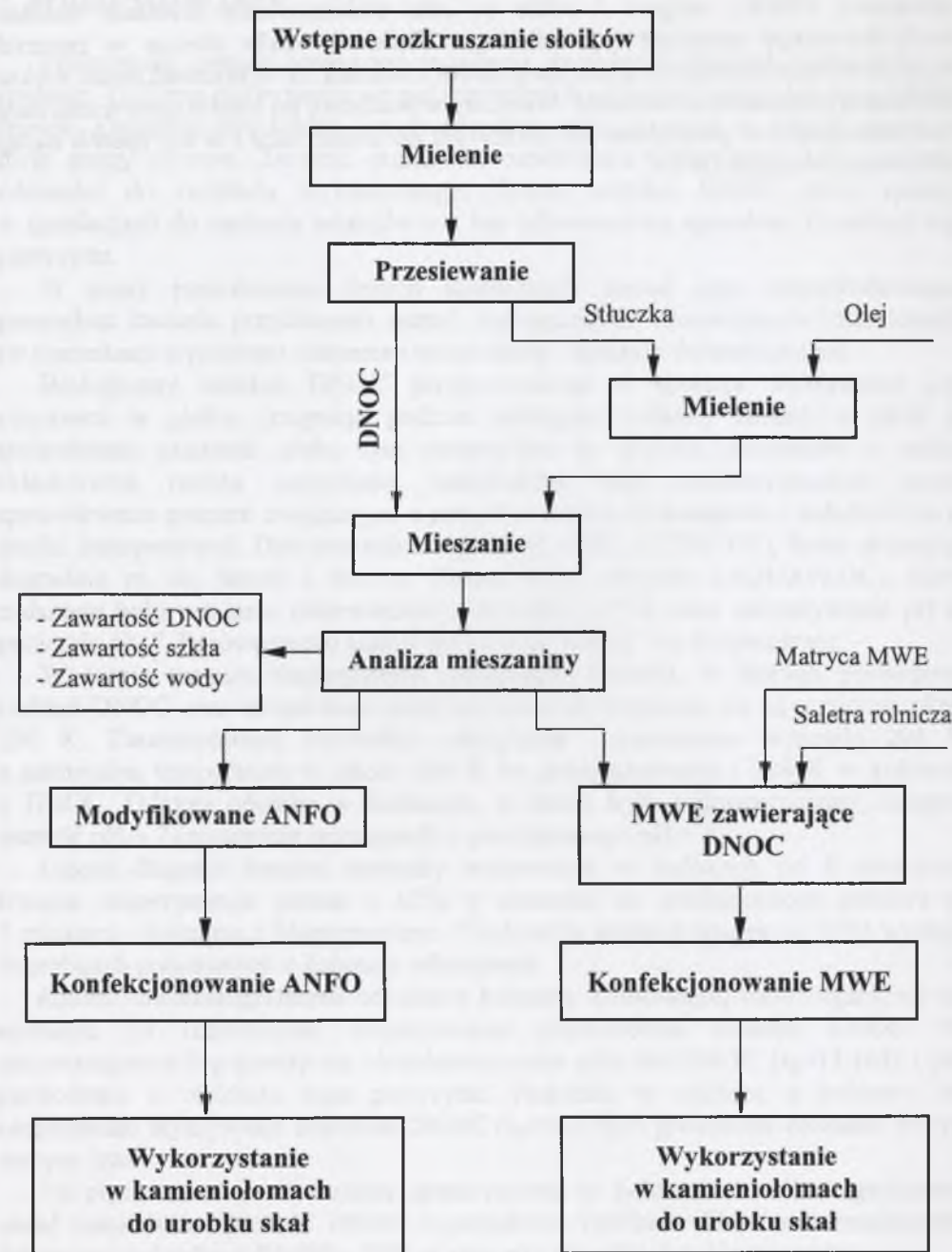
Usuwanie DNOC z gleby sprowadza się do przygotowania gleby o odpowiednich parametrach: porowatość i zawartość substancji organicznej. Musi być również określona zawartość DNOC w celu przeprowadzenia korekty jego stężenia do

poziomu nieprzekraczającego 1,5 g/dm³ gleby. Po zakończeniu procesu i analizie gleby można ją zagospodarować.



Rys. 46. Likwidacja ścieków z zawartością DNOC
Fig. 46. Liquidation of sewage containing DNOC

Ścieki, które zostały zanieczyszczone DNOC, analizuje się w celu określenia stężenia pestycydu. Chemiczny rozkład może mieć skuteczny przebieg przy niewielkim stężeniu DNOC, tj. do 100 mg/kg DNOC. Po doprowadzeniu ścieków do odpowiedniego pH (przyjęto pH = 9) przeprowadza się utlenianie w układzie ozon/nadtlenek wodoru, a po zakończeniu procesu oczyszczone ścieki można odprowadzić do kolektora ścieków.



Rys. 47. Całkowity rozkład DNOC metodą detonacyjnego spalania
Fig. 47. Total DNOC decomposition by means of detonative combustion method

Metoda detonacyjnego spalania stosowana dla DNOC znajdującego się w opakowaniach (słoikach) nie wymaga wcześniejszego opróżniania opakowania. Skład materiałów wybuchowych użytych w tej metodzie likwidacji DNOC (ANFO i MWE) musi zapewnić stechiometryczny przebieg reakcji. Wymagana jest analiza

zawartości DNOC, wilgoci i szkła w celu zbilansowania równania rozkładu modyfikowanego materiału wybuchowego. Zmielone szkło obecne w materiale wybuchowym powoduje zwiększenie gęstości materiału, co skutkować może większą zdolnością przenoszenia detonacji. Materiały wybuchowe po konfekcjonowaniu mogą być zastosowane w górnictwie odkrywkowym do urobku skał i w ten sposób nastąpi całkowita likwidacja DNOC.

7. PODSUMOWANIE

Preferowaną metodą, stosowaną na świecie, do unieszkodliwiania pestycydów jest spalanie. Ta forma pozbywania się niebezpiecznych odpadów uznana jest za radykalny sposób. Dwunitro-orto-krezol jest pestycydem, który zawiera w swojej cząsteczce dwie grupy nitrowe. Związki organiczne zawierające dwie grupy NO_2 posiadają zdolności do rozkładu wybuchowego. Zatem, rozkład DNOC przez spalanie w instalacjach do spalania odpadów nie jest odpowiednim sposobem likwidacji tego pestycydu.

W pracy poszukiwano innych skutecznych metod jego unieszkodliwiania, prowadząc badania przydatności metod: biologicznych, chemicznych i termicznych (w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury - spalania detonacyjnego).

Biologiczny rozkład DNOC przeprowadzono z powodu wykrywania jego obecności w glebie (migracja podczas zabiegów ochrony roślin), a także po stwierdzeniu skażenia gleby tym pestycydem w wyniku przecieków z miejsc składowania (utrata szczelności mogiłników oraz zanieczyszczenie gruntu spowodowane pracami związanymi z przygotowaniem do transportu i załadunkiem na środki transportowe). Dobrano mikroorganizmy (BIO ACTIV PH), które skutecznie degradują m. in. fenole i benzen. Zastosowano odżywkę (AQUAFLOC), której zadaniem było ustalanie odpowiedniego stosunku N:P:K oraz utrzymywanie pH na poziomie ok. 7. Porównawczo stosowano rozkład DNOC bez biopreparatu.

W czasie trwania eksperymentu temperatura kolumn, w których prowadzono rozkład DNOC oraz temperatura pomieszczenia utrzymywała się na poziomie około 290 K. Zarejestrowano niewielkie odchylenia - maksimum wynosiło 294 K, a minimalna temperatura to około 286 K (w pomieszczeniu) i 288 K w kolumnie z DNOC. Odczyn odcieku w kolumnie, w której były mikroorganizmy, osiągnął wartość pH ~ 7 (po sześciu miesiącach) z początkowego pH = 8.

Udział długości korzeni rzeżuchy wysiewanej na próbkach po 5 miesiącach trwania eksperymentu zmalał o 12% w stosunku do analogicznego pomiaru po 1 miesiącu - kolumna z biopreparatem. Trzykrotnie większy spadek (o 36%) wystąpił w próbkach pobieranych z kolumny odniesienia.

Analiza chromatograficzna odcieku z kolumny zawierającej mikroorganizmy (po miesiącu od rozpoczęcia eksperymentu) potwierdzała rozkład DNOC. Na chromatogramach pojawiły się charakterystyczne piki dla DNOC ($t_R=15,162$) i piki pochodzące z rozkładu tego pestycydu. Podobnie w odcieku z kolumny bez biopreparatu wykrywano obecność DNOC ($t_R=15,172$) i produktów rozkładu po tym samym czasie.

Po pięciu miesiącach trwania eksperymentu w kolumnie z mikroorganizmami nadal oznaczano obecność DNOC i produktów rozkładu. Uzyskano zmniejszenie toksycznego działania DNOC o 25% w stosunku do próby bez biopreparatu.

Na koniec eksperymentu w kolumnie bez biopreparatu wystąpił tylko pik charakterystyczny dla DNOC - nie pojawiły się piki pochodzące z produktów rozkładu. Proces degradacji biologicznej DNOC postępował powoli.

Metody chemiczne umożliwiają prowadzenie bezpośredniego rozkładu pestycydu i mogą być przydatne w przypadku jego występowania w fazie ciekłej. Degradacja dwunitro-orto-krezolu takim sposobem nie była opisana w literaturze. Podjęto próbę

rozkładu chemicznego DNOC z wykorzystaniem metod zaawansowanego utleniania, stosując ozonowanie i układ ozon/nadtlenek wodoru.

Z uwagi na fakt słabej rozpuszczalności DNOC w wodzie do badań sporządzono roztwór 1% soli sodowej. Odczyn roztworu doprowadzono do $\text{pH} = 9$, po czym przez roztwór przepuszczano ozon. Całkowity czas utleniania ozonem wynosił 8 h, a w odstępach 30-minutowych pobierano próbkę do oznaczenia względnego spadku zawartości DNOC od czasu trwania utleniania.

Dla sprawdzenia wpływu temperatury na zmiany stężenia DNOC w czasie ozonowania prowadzono oznaczenia w temperaturach 293,15 K i 313,15 K. Pobrane próbki poddawano standaryzacji i oznaczano w nich zawartość DNOC metodą chromatografii gazowej. Z otrzymanych wyników wykreślano zależność względnej zawartości DNOC od długości czasu utleniania.

W ozonowaniu (stężenie DNOC = 10 g/dm³) osiągnięto po 480 min 55% rozkład DNOC w temp. 293,15 K i 66% w temp. 313,15 K. W czasie o połowę krótszym otrzymano prawie całkowity rozkład DNOC (98% w temp. 293,15 K i 99% w temp. 313,15 K) przy stężeniu $c_{\text{DNOC}} = 100 \text{ mg/dm}^3$.

Utlenianie w układzie ozon/nadtlenek wodoru pozwoliło na uzyskanie po 480 min ponad 70% spadku stężenia DNOC ($c_{\text{DNOC}} = 10 \text{ g/dm}^3$) w obydwu temperaturach (72% w temp. 293,15 K i 73% dla temp. 313,15 K). Po 240 min utleniania DNOC o $c_{\text{DNOC}} = 100 \text{ mg/dm}^3$ uzyskano prawie 100% rozkładu (95% w temp. 293,15 K i 98% w temp. 313,15 K).

Stosując stężenia DNOC znacznie niższe (100 mg/dm³), osiągnięto w tych samych warunkach utleniania, w czasie dwa razy krótszym, tj. po czterech godzinach, zawartość DNOC w wodzie na poziomie pgo metody, tzn. 1,5 mg/dm³.

Metoda chemiczna rozkładu DNOC ozonem jest możliwa do zastosowania w warunkach występowania tego związku w ściekach w małych stężeniach.

Unieszkodliwianie DNOC w postaci stałej przeprowadzono metodą spalania w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury. Przesłanki literaturowe wskazują na możliwość spalania DNOC w piecu do wypalania klinkieru; uzyskano skuteczność rozkładu na poziomie 99,999%. W gazach opuszczających komin zarejestrowano obecność CO, CO₂, O₂ oraz NO_x. Spalaniu DNOC w warunkach laboratoryjnych towarzyszyło powstawanie CO₂, H₂O i NO. Problem eliminacji ww. gazów z produktów spalania próbowano usunąć w metodzie detonacyjnego spalania. W tym celu, po analizie rynku materiałów wybuchowych, zdecydowano się na zastosowanie materiałów stosowanych powszechnie w górnictwie niewęglowym.

Do badań zastosowano modyfikowany materiał wybuchowy typu ANFO, w którym DNOC stanowił paliwo. Po sporządzeniu 100 g naboju umieszczano modyfikowany ANFO w pojemniku plastikowym, wypełniano piaskiem (nabój uzbrojono w ładunek udarowy i lont) i detonowano. W gazach po detonacji stwierdzono obecność CO₂, O₂ i C_nH_m. Skuteczność rozkładu DNOC (ocena z pobranej próbki piasku) była w tej metodzie niewielka - na chromatogramie pojawił się charakterystyczny pik DNOC. Umieszczenie naboju w pojemniku wypełnionym piaskiem nie zapewniło idealnych warunków detonacji - słaby opór otoczki materiału wybuchowego oraz mała średnica naboju.

W kolejnym badaniu zastosowano rurę wypełnioną modyfikowanym MWE, w której przybitkę stanowił piasek gęsto upakowany. Naboję 250 g materiału

wybuchowego zawierające MWE z DNOC po standardowym przygotowaniu (zapakowanie do otoczki, uzbrojenie w zapalnik, umieszczenie w rurze) detonowano. Warunki rozkładu DNOC zastosowanego w modyfikowanym MWE i umieszczonego w większych ładunkach w rurze były bardziej sprzyjające. Rura zakończona przybitką dawała lepsze warunki do przebiegu reakcji detonacyjnego spalania - duży opór otoczki materiału wybuchowego.

Analiza pozostałości wykazała prawidłowy przebieg detonacji i całkowity rozkład DNOC, co potwierdził chromatogram, na którym nie wystąpił charakterystyczny pik przy czasie retencji $t_R = 24,134$.

Metoda detonacyjnego spalania przy zastosowaniu modyfikowanego ANFO i MWE nie powoduje powstawania gazów takich, jakie mogą wytwarzać się w tradycyjnym spalaniu w instalacji.

Przebadane w pracy metody rozkładu DNOC pozwalają na rozwiązanie zagadnienia likwidacji tego pestycydu w zależności od formy występowania w środowisku.

Trzy typy metod rozkładu DNOC (biologiczna, chemiczna i termiczna - detonacyjne spalanie) mogą być zastosowane do unieszkodliwienia tego pestycydu w sposób kompleksowy.

8. WNIOSKI

1. Przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań rozkładu DNOC metodami biologiczną, chemiczną i detonacyjnego spalania pozwoliły na opracowanie koncepcji technologicznych kompleksowego unieszkodliwiania tego pestycydu.
2. Likwidacja DNOC wymaga szczególnego postępowania ze względu na zawartość dwóch grup nitrowych w cząsteczce i związane z tym właściwości wybuchowe w stanie suchym.
3. Zaproponowano trzy metody rozkładu DNOC w zależności od formy jego występowania, tj. metodę detonacyjnego spalania, zaawansowanego utleniania w układzie ozon/nadtlenek wodoru w ściekach oraz za pomocą mikroorganizmów w glebie.
4. Metoda detonacyjnego spalania, w której DNOC zastosowano jako składnik palny materiałów wybuchowych typu ANFO i MWE, stanowi najlepszy pod względem ekologicznym sposób likwidacji, gdyż stopień rozkładu DNOC tą metodą wynosi > 99,99%.
5. Metoda detonacyjnego spalania nie wymaga oczyszczania gazów postrzałowych z NO_x, ponieważ skład materiału wybuchowego jest tak projektowany, aby zawartość NO_x w gazach postrzałowych spełniała normy dla materiałów wybuchowych.
6. W metodzie chemicznego utleniania DNOC za pomocą ozonu i nadtlenku wodoru uzyskano stopień rozkładu DNOC > 99,99%.
7. Metoda chemicznego utleniania w układzie ozonu/nadtlenku wodoru może być stosowana do rozkładu DNOC w ściekach, w których zawartość tego pestycydu wynosi < 100 mg/dm³.
8. Metoda rozkładu DNOC za pomocą mikroorganizmów pozwoliła zmniejszyć zawartość tego związku w skażonej glebie. Po 5 miesiącach eksperymentu uzyskano obniżenie zawartości DNOC, w stosunku do próbek porównawczych (bez dodatku mikroorganizmów), o 37%.

LITERATURA

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Dinitrocresols, Public Health Service, U.S. Department of Human Services, Atlanta 1995.
2. Alber M., Boehm H.B., Brodessaer J., et al.: Determination of nitrophenols in rain and snow. *Fresenius' J Anal Chem* 1989, 334:540-545.
3. Albrechtsen H.J., Mills M.S., Aamand J., et al.: Degradation of herbicides in shallow Danish aquifers: an integrated laboratory and field study. Symposium „Degradation of Pesticides in Subsoil and Groundwater” in Brighton, UK 21-25 May, 2000.
4. Alnaizy R., Akgerman A.: Oxidative treatment of high explosive contaminated wastewater, *Water Res* 1999, 33:2021-2030.
5. Ambrose A.M.: Some toxicological and pharmacological studies on 3,5-dinitro-*o*-cresol. *J Pharmacol Exp Ther* 1942, 76:245-251.
6. Ambrus A., Thier H-P.: Application of multiresidue procedures in pesticides residues analysis. *Pure & Appl. Chem* 1986, 58(7):1035-1062.
7. Amman H.U.: Parameters governing the leaching of chemicals in the soil. *Les Colloquilles de l'INRA* 1985, 31:105-116.
8. Andersen K.J., Leighty E.G., Takahashi M.T.: Evaluation of herbicides for possible mutagenic properties. *J Agric Food Chem* 1972, 20(3):649-656.
9. Anthony E.J., Bulewicz E.M., Preto F.: The combustion of halogenated wastes in FBC systems. 49th Annual Industrial Waste Conf., Ed. C.S. Dalton, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 1995, p. 673-679.
10. Arildskov N.P., Pedersen P.G., Albrechtsen H.J.: Fate of the herbicides 2,4,5-T, atrazine, and DNOC in a shallow, anaerobic aquifer investigated by in situ passive diffusive emitters and laboratory batch experiments. *Ground Water* 2001, 39(6):819-830.
11. Arustamyan A.N.: Toxicity of dinitro-*o*-cresol (dinoc) for rabbits. *TR Inst Vet Sanit* 1972, 45:166-169.
12. Arustamyan A.N.: The toxicity of dinitro-*ortho*-cresols for warm-blooded animals and problems of industrial hygiene in its application. *Tr Inst Vet Sanit* 1972, 45:166-169.
13. Ashley K.: Ultrasonic extraction and field portable anodic stripping voltammetry of lead from environmental samples, *Electroanalysis* 1995, 7:189-1192.
14. ASTM E1598-94. Standard practice for conducting early seedling growth tests. American Society of Testing and Materials, West Conshohocken, United States of America 1994.
15. Atkinson R., Aschmann S.M., Arey J.: Reactions of OH and NO₃ radicals with phenol, cresols, and 2-nitrophenyl at 296 K. *Environ Sci Technol* 1992, 26(7):1397-1403.
16. Atkinson R.: Estimation of gas-phase hydroxyl radical rate constants for organic chemicals. *Environ Toxicol Chem* 1988, 7:435-442.

17. ATSDR. Decision guide for identifying substance-specific data needs related to toxicological profiles. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1989.
18. Bailey G.W., White J.L.: Herbicides: A compilation of their physical, chemical and biological properties. *Residue Rev* 1965, 10:97-122.
19. Baldwin D. A., Debowski J. K.: Determination of phenols by HPLC down to ppt levels, *Chromatographia* 1988, 26, 186.
20. Bard S.M.: Global transport of anthropogenic contaminants and the consequences for the Arctic marine ecosystem. *Marine Pollution Bulletin* 1999, 38(5):356-379.
21. Baseline study of the problem of obsolete pesticide stocks. FAO Pesticide Disposal Series no. 9, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome 2001.
22. Basic Analytical Toxicology, World Health Organization, Geneva 1995.
23. Ben-Dyke R., Sanderson D.M., Noakes D.N.: Acute toxicity data for pesticides. *World Rev Pest Contr* 1970, 9(3):119-127.
24. Bernes C.: Persistent organic pollutants. A Swedish view of an international problem. Swedish Environmental Protection Agency, Monitor 16, 1998.
25. Beulke S., Brown C.D.: Impact of correlation between pesticide parameters on estimates of environmental exposure. *Pest Management Science* 2006, 62:603-609.
26. Bidstrup P.L., Payne J.H.: Poisoning by dinitro-ortho-cresol. Report of eight fatal cases occurring in Great Britain. *Br Med J* 1951, 2:16-19.
27. Biegańska J., Matyszkiewicz B.: Nowoczesne przemysłowe materiały wybuchowe źródłem emisji toksycznego tlenku glinu. *Górnictwo Odkrywkowe* 2000, XLII: 5-6:127-133.
28. Biegańska J.: A model study of pesticide biodegradation in soil. *Biology Bulletin* 2007, 34 (1):76-85.
29. Biegańska J.: Modelnye issledovaniya biologicheskogo raslozheniya pesticidov v poczve. *Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Biologicheskaya* 2007, 1:91-101.
30. Biegańska J.: Neutralization of 4,6-dinitro-orto-cresol waste pesticide by means of detonative combustion. *Environ. Sci. Technol* 2005, 39(4):1190-1196.
31. Biegańska J.: Ochrona środowiska w aspekcie eksploatacji surowców mineralnych metodą kruszenia materiałami wybuchowymi. *Jakość Środowiska Techniki i Technologie*. Wydawnictwo Komdruk-Komag, Gliwice 2001, s. 237-248.
32. Biegańska J.: Stosowanie MW Heavy - ANFO sposobem na poprawę ochrony środowiska w kopalniach odkrywkowych, *Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa, Seria: Konferencje N° 43 Bezpieczeństwo robót strzałowych w górnictwie. Zespół Wydawnictw i Usług Poligraficznych Głównego Instytutu Górnictwa, Katowice* 2002, s. 151-155.
33. Biegańska J.: Wpływ strzelania wielkimi ładunkami w kopalniach odkrywkowych na ekologię środowiska. *Maszyny Górnicze wrzesień* 2001, s. 25-30.
34. Biegańska J.: Unieszkodliwianie odpadowych środków ochrony roślin metodą detonacyjnego spalania, *Zeszyty Naukowe Inżynieria Środowiska*, z. 49, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2003, s. 131.
35. Biń A.K.: Zastosowanie procesów AOP w uzdatnianiu wody, *Ochrona Środowiska* 1998, 1(68):3-6.
36. Bollen W.B.: Interactions between pesticides and soil microorganisms. *Annu Rev Microbiol* 1961, 15:69-92.
37. Boluda R., Quintanilla J. F., Bonilla J. A., et al.: Application of the Microtox® test and pollution indices to the study of water toxicity in the Albufera Natural Park (Valencia, Spain), *Chemosphere* 2002, 46 (2):355-369.
38. Bolwerk R.: Feasibility study for the disposal of DNOC at the TWIGA cement works in Tanzania. *Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ)* 1992.
39. Broholm M.M., Rügge K., Tuxen N., et al.: Fate of herbicides in a shallow aerobic aquifer: A continuous field injection experiment (Vejen, Denmark). *Water Resources Research* 2001, 37(12):3163-3176.
40. Broholm M.M., Tuxen N., Rügge K., et al.: Sorption and degradation of the herbicide DNOC in a shallow aerobic aquifer: Field injection experiments, Vejen, Denmark 2000.
41. Broholm M.M., Tuxen N., Rügge K., et al.: Sorption and degradation of the herbicide 2-methyl-4,6-dinitrophenol (DNOC) under aerobic conditions in a sandy aquifer in Vejen, Denmark. *Environ Sci Technol* 2001, 35(24):4789-4797.
42. Bruinsma J., Schuurman J. J.: The effect of spraying with DNOC (4,6-dinitro-ortho-cresol) on the growth of the roots and shoots of winter rye plants, *Plant and Soil* 1966, 24(2):309-316.
43. Bruinsma J.: The action of 4,6-dinitro-ortho-cresol (DNOC) in soil: I. The emergence from cress seed in DNOC-treated soil mixtures. *Plant and Soil* 1960, 12(3):39-47.
44. Bruinsma J.: The effect of 4,6-dinitro-ortho-cresol (DNOC) on growth, development and yield of winter rye (*Secale Cereale* L.). *Weed Research* 1962, 2(2):73-89.
45. Bucheli T. D., Muller S. R., Reichmuth P., et al.: Spherical Clay Conglomerates: A Novel Stationary Phase for Solid-Phase Extraction and "Reversed-Phase" Liquid Chromatography, *Anal. Chem* 1999, 71:2171-2178.
46. Buchholz K.D., Pawliszyn J.: Determination of phenols by solid-phase microextraction and gas chromatographic analysis. *Environ Sci Technol* 1993, 27(13):2844-2848.
47. Buchinskiy V.I.: Fatal poisoning with dinitrocresol, *Sud. Med. Expert* 1974, 17(1):52-53.
48. Budavari S.: The Merck Index. An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 11th ed. Merck and Co. Inc., Rahway, NJ 1989.
49. Budzinski H., Hermange Y., Pierard C., et al.: Structural characterization of environmentally important compounds by gas chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy (GC/FTIR) and gas chromatography/mass spectrometry (GUMS). *Analysis* 1992, 20(3):155-163.
50. Bulewicz E.M., Janicka E.: The OH radical. *Arch. Comb* 1988, 8:219-223.
51. Bulewicz E.M., Kandefer S.: Incineration of oily wastes in small fluidized bed combustors, *AUZO'96, Politechnika Gdańska, Proc* 1996, p. 199-208.

52. Burkatskaya E.N.: Maximum permissible concentration of dinitro-o-cresols in air. *Gig Sanit* 1965, 30:34-37.
53. Buschke W.: Acute reversible cataract in chicken due to various nitrocompounds. *Am J Ophthalmol* 1947, 30:1356-1368.
54. Buzzo A., Guatelli M.A.: Contribution to the toxicologic study of dinitro-o-cresol DNOC. *Rev Assoc Bioquim Argent* 1949, 14:24-40.
55. Canadian Environmental Protection Act. Notice with respect to certain substances on the Domestic Substances List (DSL). Environment Canada, Part I 2001, 135(46):4194-4211.
56. Caul S., Griffiths B.S., Thompson J., et al.: Ecotoxicological testing of single species of soil organisms in the laboratory. 10th International Conference on Agricultural Biotechnology: Facts, Analysis and Policies. Ravello (Italy) June 29 - July 2, 2006.
57. Chao Y.C., Whang C.W.: Capillary zone electrophoresis of eleven priority phenols with indirect fluorescence detection. *J Chromatog* 1994, 663:229-237.
58. Chmiel Z., Murawska M., Giza I., et al.: Oznaczanie DNOC i dinosebu w wodach powierzchniowych i glebie metodą chromatografii gazowej przy wykorzystaniu detektora TSD. Sesja posterowa IV (1245-1330). XXI Sympozjum Naukowe nt. Chromatograficzne metody badania związków organicznych Uniwersytet Śląski, Katowice 12 i 13 czerwca 1997.
59. Cooney D.O., Zhenpeng Xi Z.: Activated carbon catalyzes reactions of phenolics during liquid-phase adsorption. *Alche Journal* 1994, 40(2):361-364.
60. Council Directive 91/41/EEC and Commission Decision 1999/164/EC at 17 February 1999.
61. Decision Guidance Document DNOC (Dinitro-ortho-cresol), Geneva 20-24 November 2004. (Decyzja Rady z dnia 14 października 2004 r. dotycząca zawarcia, w imieniu Wspólnoty Europejskiej, Konwencji sztokholmskiej w sprawie trwałych zanieczyszczeń (2006/507/WE)).
62. Den Tonkelaar E.M., Van Leeuwen F.X.R., Kuiper C.: Semichronic toxicity testing of DNOC in the rat. *Meded Fat Landbouwwet Rijksuniv Gent* 1983, 48:1015-1022.
63. Di Corcia A., Marchetti M.: Method development for monitoring pesticides in environmental waters. Liquid-solid extraction followed by liquid chromatography. *Environ Sci Technol* 1992, 26(1):66-74.
64. Directory of chemical producers: United States of America. Menlo Park, CA: Stanford Research Institute, International 1994.
65. Dobbs R.A., Wang L., Govind R.: Sorption of toxic organic compounds on wastewater solids: Correlation with fundamental properties. *Environ Sci Technol* 1989, 23 (9):1092-1097.
66. Dodds E.C., Robertson J.D.: The clinical applications of dinitro-o-cresol. *Lancet* 1933, 2:1137-1139.
67. Edson E.F.: Chemical hazards in agriculture, *Ann. Occupational Hyg* 1969, 12(32):99-108.
68. Elsenfaz S. M.: Effect of DNOC on ABA concentration, fruit let diameter cell area and number of apple's flower buds. *Acta Horticulturae* 1990, 27:437-446.
69. Environmental Health Criteria 220. DINITRO-ortho-CRESOL, World Health Organization. Geneva 2000.
70. EPA (U.S. Environmental Protection Agency) Early seedling growth toxicity test. Title 40, Chapter I, Subchapter R of CFR 1992, p. 419-427.
71. EPA. (U.S. Environmental Protection Agency) Health and environmental effects profile for dinitrocresols. Cincinnati, OH. NTIS PB88-220769, 1988.
72. EPA. (U.S. Environmental Protection Agency) Water-related environmental fate of 129 priority pollutants. Vol. II: Halogenated aliphatic hydrocarbons, halogenated ethers, monocyclic aromatics, phthalate esters, polycyclic aromatic hydrocarbons, nitrosamines, miscellaneous compounds. Washington, DC. EPA-440/4-79-029B, 1979.
73. European Weed Research Council - EWRC. Report of the 3rd and 4th meetings of EWRC. Committees of Methods in Weed Research, *Weed Res* 1964, 4, p. 88.
74. FAO: Technical guidelines on disposal of bulk quantities of obsolete pesticides in developing countries. Food and Agriculture Organization, Rome 1996.
75. Flox C., Garrido J.A., Rodriguez R.M., et al.: Degradation of 4,6-dinitro-o-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 2005, 50(18):3685-3692.
76. Frissel M.J., Bolt G.H.: Interaction between certain ionizable organic compounds (herbicides) and clay minerals. *Soil Science* 1962, 94:284-291.
77. Gasiewicz T.A.: Nitro compounds and related phenolic pesticides. In: Hayes WJ Jr, & Laws ER Jr ed. *Handbook of pesticide toxicology*. San Diego, CA, Academic Press 1991, 3:1191-1269.
78. Gisi D., Stucki G., Hanselmann K.W.: Biodegradation of the pesticide 4,6-dinitro-ortho-cresol by microorganisms in batch cultures and in fixed-bed column reactors. *Applied Microbiology and Biotechnology* 1997, 48(4):441-448.
79. Golovleva L.A., Aliyeva R.M., Naumova R.P., et al.: Microbial bioconversion of pollutants. *Rev Environ Contam Toxicol* 1992, 124:41-78.
80. Gordon M.B., Wallfield M.J.: Toxic reaction of alpha-dinitro-ortho-cresol. *Ann Intern Med* 1935, 9:198-200.
81. Goring C.A.I., Laskowski D.A., Hamaker J.W., et al.: Principles of pesticides degradation in soil. In: Haque R, Freed VH, ed. *Environmental dynamics of pesticides*. New York: Plenum Press 1975, p. 135-172.
82. Grilli S., Ancora G., Rani P., et al.: In vivo unwinding fluorimetric assay as evidence of the damage induced by fenarimol and DNOC in rat liver DNA. *J Toxicol Environ Health* 1991, 34:485-494.
83. Grosjean D.: Atmospheric fate of toxic aromatic-compounds. *Sci Total Environ* 1991, 100:367-414.
84. Grosjean D.: Atmospheric reactions of ortho cresol: Gas phase and aerosol products. *Atmos Environ* 1984, 18(8):1641-1652.
85. Grosjean D.: Atmospheric reactions of styrene and peroxybenzoyl nitrate. *Sci Tot Environ* 1985, 46:41-59.
86. Gryniewicz M., Polkowska Ż., Kot-Wasik A., et al.: Determination of Phenols in Runoff: *Polish Journal of Environmental Studies* 2002, 11(1):85-89.
87. Gundersen K., Jensen H.L.: A soil bacterium decomposing organic nitro compounds. *Acta Agriculturae Scandinavica* 1956, 6:100-114.

88. Gurka D.F., Pyle S.M., Farnham I., et al.: Application of hyphenated Fourier Transform-infrared techniques to environmental analysis. *J Chromatog Sci* 1991, 29(8):339-344.
89. Harvey D.G., Bidstrup P.L., Bonnell J.A.L.: Poisoning by dinitro-ortho-cresol. Some observations on the effects of dinitro-ortho-cresol administered by mouth to human volunteers. *Br Med J* 1951, 2:13-16.
90. Harvey D.G.: The toxicity of the dinitro-cresols. *J Pharm Pharmacol* 1952, 4:1062-1066.
91. Hayes W.J.: *Clinical handbook on economic poisons*. Washington, DC, US Department of Health, Education and Welfare (Public Health Service publication no. 476), 1963.
92. Heimlich F., Nolte J.: Determination of the pK values of 2,4-dinitrophenol herbicides using UV spectroscopy. *Science Total Environ* 1993, 132:125-131.
93. Hellwig Z.: *Elementy rachunku prawdopodobieństwa i statystyki matematycznej*. Warszawa: Wydawnictwo PWN, 1970.
94. Hess T.F., Lewis T.A., Crawford R.L., et al.: Combined photocatalytic and fungal treatment for the destruction of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). *Water Res* 1998, 32:1481-1491.
95. Heuts F.J.M.: *Biological monitoring of DNOC in applicators after use as haulm killer in seed potatoes*. Rotterdam 1993.
96. Ho P.C.: Photooxidation of 2,4-dinitrotoluene in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol* 1986, 20(3):260-267.
97. Hofstetter T.B., Heijman C.G., Haderlein S.B., et al.: Complete reduction of TNT and other (poly)nitroaromatic compounds under iron reducing subsurface conditions. *Environ Sci Technol* 1999, 33(9):1479-1487.
98. Hojberg A.L., Engesgaard P., Bjerg P.L.: Pesticide transport in an aerobic aquifer with variable pH-modeling of a field scale injection experiment. *J Contam Hydrol* 2005, 78(3):231-255.
99. Hottenroth S., Römpf A., Vökl W., et al.: Nitrophenols and Haloacetates in Fog and Rain. 2nd International Conference on Fog and Fog Collection, 15-20 July St. John's, Newfoundland, Canada 2001.
100. Hottenroth S., Völkel W., Fechner T., et al.: HPLC-MS-MS: A Powerful Tool for Sensitive Detection of Nitrophenols in Cloud Water Samples. 1st International Symposium "Advances of Chromatographic and Electrophoretic Separations" (ACES) 17-19 April University of Bayreuth 2000.
101. Hottenroth S., Völkel W., Klemm O., et al.: Nitrophenole im Nebel. Jahrestagung 2000 der GDCH-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie 10/2000.
102. Hrelia P., Morotti M., Scotti M., et al.: Genotoxic risk associated with pesticides evidence on short-term tests. *V. Pharmacol Res Commun* 1990, 22(3):93-94.
103. HSDB. Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine, National Toxicology Information Program, Bethesda MD 1994.
104. Huden G.H.: AID/OFDA: Pesticide Disposal in a Cement Kiln in Pakistan: Report of a Pilot Project and Test Results from a Pilot Burn of Overaged Pesticides. D.G. Khan, Punjab, Pakistan; Agency for International Development, Washington, USA 1990.
105. Hugh Mac Grillen: *Chemical Hazards Handbook*, London Hazards Centre Trust, UK 1999.
106. Hund K.: Algal growth inhibition test-feasibility and limitations for soil assessment, *Chemosphere* 1997, 35(5):1069-1082.
107. Hunter D.: Dinitro-ortho-cresol. In: *Devices for the protection of the worker*. *Br Med J* 1950, 1509-1512.
108. Hunter D.: Industrial toxicology. *J Pharm Pharmacol* 1953, 5:145-157.
109. Hurle K., Rademacher B.: Untersuchungen ueber den Einfluss landjaehrig weiderholter Anwendung von DNOC und 2,4-D auf ihren Abbau im Boden. *Weed Research* 1970, 10:159-164.
110. Ibrahim M., Ayad H., Mahdi M.A.H.: The new treatment of obesity with dinitro-o-cresol or Dekrysil. *J Egypt Med Assoc* 1934, 17:968-990.
111. Inspekcja Ochrony Środowiska, Stan Środowiska w Polsce na tle celów i priorytetów Unii Europejskiej. Raport Wskaźnikowy 2004, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2006.
112. IPCS (International Programme on Chemical Safety). Dinitro-ortho-cresol. World Health Organization, Geneva, Switzerland 2000.
113. ISO 11269-1. Determination of the effects of pollutants on soil flora. Part 1: Method for the measurement of inhibition of root growth. ISO, Geneva, Switzerland 1993.
114. ISO 11269-2. Determination of the effects of pollutants on soil flora. Part 2: Effects of chemicals on the emergence and growth of higher plants. ISO, Geneva, Switzerland 1995.
115. IUPAC: Duffus J., Bruunshuus I., Cornelis R., Dybkær R., Nordberg M., Kuelpmann W.: Properties and units in the clinical laboratory sciences. Part XX. Properties and units in clinical and environmental human toxicology. *Pure Appl. Chem* 2007, 79 (1):87-152.
116. Jafvert C.T.: Sorption of organic acid compounds to sediments: Initial model development. *Environ Toxicol Chem* 1990, 9:1259-1268.
117. Jelonek J.: Spalanie odpadów niebezpiecznych, w tym nieprzydatnych środków ochrony roślin – działania organizacyjne i technologiczne. Referat Wiceprezesa Firmy: Lobbe Dąbrowa Górnicza Sp. z o.o., 2003.
118. Johnston P., Stringer R.: Environmental Significance and Regulation of Organochlorines. Exeter, U.K.: Greenpeace International, 5 September 1994.
119. Jongerius O., Jongeneelen F.J.: Criteria document for an occupational exposure limit value of 4,6-dinitro-*o*-cresol (CAS 534-52-1). Commission of the European Communities, Directorate General Employment, Industrial Relations and Social Affairs, Health and Safety Directorate, Industrial Medicine and Hygiene Unit. SEG/CDO/29.1992, Luxemburg 1991.
120. Kalka J., Grabińska-Sota E., Miksch K.: Degradation of selected pesticides in aquatic ecosystem model. Proceedings of the European Symposium on Environmental Biochemistry 25-28 April, ESEB, Oostende, Belgium 2004.
121. Kataria H.R., Gisi U.: Interactions of fungicide- herbicide combinations against plant pathogens and weed. *Crop Science* 1990, 9(6):403-409.

122. Kaufman D.D.: Phenols. In: Kearney PC, Kaufman DD, eds. *Herbicides: Chemistry, Degradation, and Mode of Action*. Volume 2. p. 665-707. 2nd edition. New York: Marcel Dekker, Inc 1976.
123. Kenaga E.E.: Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals. *Ecotoxicol Environ Safety* 1980, 4:26-38.
124. Kennedy J. S.: A turning point in the study of insect migration, *Nature* 1961, 189(476):785-791.
125. Kikal T., Smith J. N.: The metabolism of 6-amino-4-nitro-o-cresol and 4:6-dinitro-o-cresol in locusts, *Biochem J* 1959, 71(1):48-54.
126. Kincannon D.F., Lin Y.S.: Microbial degradation of hazardous wastes by land treatment. *Proceedings of the Industrial Waste Conference* 1985, 40:607-619.
127. King E., Harvey D.G.: Some observations on the absorption and excretion of 4:6-dinitro-o-cresol. 2. The elimination of 4:6-dinitro-o-cresol by man and animals. *Biochem J* 1953, 53:196-200.
128. King E., Harvey D.G.: Some observations on the absorption and excretion of 4,6-dinitro-o-cresol (DNOC). 1. Blood dinitro-o-cresol levels in the rat and the rabbit following different methods of absorption. *Biochem J* 1953, 53:185-195.
129. Klausen J., Tröber S.P., Haderlein S.B., et al.: Reduction of substituted nitrobenzenes by Fe(II) in aqueous mineral suspensions. *Environ Sci Technol* 1995, 29(9):2396-2404.
130. Koniecznyński J.: *Ochrona powietrza w przemyśle. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* 1995, 1:29.
131. Kowalewicz A.: *Podstawy procesów spalania*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
132. Kuo C.H., Zappi M.E., Chen S.M.: Factors affecting destruction rates of toluene and 2,4,6-trinitrotoluene by the peroxone oxidation process, 2nd EPRI International Symposium on Environmental Application of Advanced Oxidation Technologies, San Francisco Feb. 28-March 1, 1996.
133. Lawford D.J., King E., Harvey D.G.: On the metabolism of some aromatic nitro-compounds by different species of animals. Part II. The elimination of various nitro-compounds from the blood of different species of animals. *J Pharm Pharmacol* 1954, 6:619-624.
134. Leegwater D.C., Van der Greef J., Bos K.D.: Integrated studies on the metabolic fate of DNOC. II. Biotransformation in mammals. *Meded Fat Landbouwwet, Rijksuniv Gent* 1982, 47:401-408.
135. Lehman A.J.: *Quart. Bull. Assoc. Food and Drug Officials U.S.* 1951, 15, 122.
136. Lenke H., Knackmuss H-J.: Initial hydrogenation and extensive reduction of substituted 2,4-dinitrophenols. *Appl Environ Microbiol* 1996, 62(3):784-790.
137. Lenke H., Pieper D.H., Bruhn C., et al.: Degradation of 2,4-dinitrophenol by *Rhodococcus erythropolis* HL 24-1 and HL 24-2. *Appl. Environ Microbiol* 1992, 58(9):2928-2932.
138. Leuenberger C., Czuczwa J., Tremp J., et al.: Nitrated phenols in rain: Atmospheric occurrence of phytotoxic pollutants. *Chemosphere* 1988, 17(3):511-515.
139. Li Z.M., Shea P.J., Comfort S.D.: Nitrotoluene destruction by UV-catalyzed Fenton oxidation, *Chemosphere* 1998, 36(8):1849-1865.

140. Li Z.M., Shea P.J., Comfort, S.D.: Fenton oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in contaminated soil slurries, *Environ. Eng. Sci* 1997, 14(1):55-66.
141. Lisi P., Caraffini S., Assalve D.: Irritation and sensitization potential of pesticides. *Contact Dermatitis* 1987, 17:212-218.
142. Loehr R.C., Krishnamoorthy R.: Terrestrial bioaccumulation potential of phenolic compounds. *Haz Waste Haz Mat* 1988, 5:109-119.
143. Lopez-Avila V., Bauer K., Milanes J.: Evaluation of Soxhlet extraction procedure for extracting organic compounds from soils and sediments. *J Am Org Anal Chem Int* 1993, 76:864-880.
144. Mahhou A., El Phil A.: Effets du dinitro-orthocrésol (DNOC) sur la levée de dormance du pommier 'Golden Delicious' cultivé en plaine marocaine. *Fruits* 2001, 56:367-376.
145. Malter A.: Intoxications survenues au cours de la fabrication d'un insecticide à base de dinitrocrésol. *Arch Belg Med Soc Hyg* 1949, 7:475-481.
146. Maranda A., Gołabek B., Kasperski J.: *Materiały wybuchowe ekologiczne nowoczesnej generacji. Jakość Środowiska Techniki i Technologic*. Wydawnictwo Komdruk-Komag, Gliwice 2001, s. 249-260.
147. Marchwińska E.: *Strategia ekorozwoju, a zmniejszenie zagrożenia zdrowia. Wiadomości Lekarskie Tom 55, supl. 1, część II*, 2002.
148. Mc Cormick N.G., Feeherry F.E., Levinson H.S.: Microbial transformation of 2,4,6-trinitrotoluene and other nitroaromatic compounds. *Appl Environ Microbiol* 1976, 31:949-958.
149. Metcalf R.L.: Insect control technology. In: *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. Vol. 13, 3rd ed. New York: John Wiley and Sons 1978, p. 428.
150. Mhalas J.G., Tripathi A.M., Rama Rao N.V.: Determination of 2,6- and 4,6-dinitroresols by differential pulse polarography. *Microchem J* 1989, 40:251-256.
151. Morgan D.P.: *Recognition and management of pesticide poisonings*. 3rd ed. Washington, DC, US Environmental Protection Agency (EPA-540/9-80-005), 1982.
152. Morville S., Scheyer A., Mirabel P., et al.: Spatial and Geographical Variations of Urban, Suburban and Rural Atmospheric Concentrations of Phenols and Nitrophenols. *Environmental Science and Pollution Research* 2006, 13(2):83-89.
153. Nadziakiewicz J.: *Spalanie stałych substancji odpadowych*. Wydawnictwo Gnome, Katowice 2001.
154. Naj T.H.M., Brandt A.: HPLC with on-line solid phase extraction for the trace analysis of polar pesticides. In *Analysis of Pesticides in Ground and Surface Water II*, Spring, Heidelberg, Berlin 1995.
155. Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., et al.: *Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
156. Negherbon W.O.: *Handbook of Toxicology*, Philadelphia & London, Saunders vol. III, 1959.
157. Nehéz M., Paddy A., Selyes A., et al.: The teratogenic and mutagenic effects of dinitro-o-cresol-containing herbicide on the laboratory mouse. *Ecotoxicol Environ Safety* 1981, 5:38-44.

158. Nehéz M., Selypes A., Mazzag E., et al.: Additional data on the mutagenic effect of dinitro-o-cresol-containing herbicides. *Ecotoxicol Environ Safety* 1984, 8:75-79.
159. Nehéz M., Selypes A., Paddy A., et al.: Recent data on the examination of the mutagenic effect of a dinitro-o-cresol-containing pesticide by different test methods. *Ecotoxicol Environ Safety* 1978, 21:243-248.
160. Nehéz M., Selypes A., Paldy A., et al.: The mutagenic effect of a dinitro-o-cresol-containing pesticide on mice germ cells. *Ecotoxicol Environ Safety* 1978, 2:401-405.
161. NIOSH: Manual of analytical methods. 2nd ed. Vol 5. Method no. S166 Washington, DC, National Institute for Occupational Safety and Health 1984.
162. Norma Europejska EN 13631-15. Explosives for civil uses-High explosives-Part 15: Calculation of thermodynamic properties 2005.
163. O'Connor O.A., Young L.Y.: Toxicity and anaerobic biodegradability of substituted phenols under methanogenic conditions. *Environ Toxicol Chem* 1989, 8:853-862.
164. OECD 208. Guideline for testing of chemicals: terrestrial plants, growth test. OECD, Paris, France 1984.
165. OECD 208. Seedling Emergence and Seedling Growth Test. OECD, Paris, France 2003.
166. Ong C.P., Lee H.K., Li S.F.Y.: Supercritical fluid chromatographic separation of 11 priority phenols using chlorodifluoromethane as modifier. *J Chromatog Sci* 1992, 30:319-323.
167. Ong C.P., Ng C.L., Chong N.C., et al.: Analysis of priority substituted phenols by micellar electrokinetic chromatography. *Environ Monitoring and Assessment* 1991, 19:93-103.
168. Paramonov P.A.: K voprosu o metodike analiza vzryvnykh gazov na sodержanie okislov azota, Vzryvn. Delo, Sbornik 51(8), izd. Gosgotechizdat, Moskva 1963.
169. Patent US 6334954, 2002.
170. Patterson J.W., Kodukala P.S.: Biodegradation of hazardous organic pollutants. *Chemical Engineering Progress* 1981, 77:48-55.
171. Pawłowski L., Pawłowski A.: Realizacja zasady zrównoważonego rozwoju w przemyśle cementowym. VI Seminarium - Paliwa alternatywne w przemyśle cementowym - Zrównoważony Rozwój. Warszawa 5 maja, 2004.
172. Pedersen J.K., Bjerg P.L., Christensen T.H.: Correlation of nitrate profiles with groundwater and sediment characteristics in a shallow sandy aquifer. *J Hydrol* 1991, 124:263-277.
173. Pedersen P.G., Mosbaek H., Albrechtsen H.-J.: Degradation of herbicides under different redox conditions in eight Danish aquifers. *Proceedings of the International Conference on Groundwater Research, Copenhagen 6-8 June, 2000*, p. 165-166.
174. Pedersen P.G.: Pesticide Degradability in Groundwater: Importance of Redox Conditions. *Bygningstorvet 115, DK-2800 Lynby, Denmark 2000*.
175. Pereira T., Laird D.A., Johnston C.: Interaction between 4,6 Dinitro-o-Cresol (DNOC) and K^+ and CA^{2+} Saturated Smectites in Aqueous Suspensions 2005. In: ASA-CSSA-SSSA Annual Meeting Abstracts, Nov. 6-10, Salt Lake City, UT, 2005.
176. Plotz M.: Dinitro-ortho-cresol. A metabolic stimulator and its toxic side-actions. *N Y State J Med* 1936, 41:266-268.
177. PMRA (Pest Management Regulatory Agency). ELSE (Electronic Labels: Search and Evaluation). Accessed at <http://www.hc-sc.gc.ca/pmra-arla/english/main/search-e.html> in January 2002.
178. Pohland F.G., Shaffer T.R., Yari S., et al.: Fate of selected organic pollutants during landfill disposal operations. U.S. Army Medical Research and Development Company, Fort Detrick, Frederick 1987, MD. 16, ADA 100-117.
179. Pollard A.B., Filbee J.F.: Recovery after poisoning with di-nitro-ortho-cresol. *Lancet* 1951, 2:618-619.
180. Pomiaru ciepłoty pod red. Tadeusza R. Fodemskiego, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
181. Pospisil P.A., Marcus M.F., Kobus M.A.: The application of supercritical fluid capillary chromatography to the analysis of Appendix-VIII and IX compounds. *ASTM Spec Tech Publ. STP 1075 Wa* 1992, 154-169.
182. Problem of Obsolete Pesticides in the Republic of Armenia. In: *Forum Book of the 7th International HCH and Pesticides Forum "Towards the Establishment of an Obsolete POPs/Pesticides Stockpile Fund for Central and Eastern European Countries (CEEC) and New Independent States (NIS)"*, Kiev 2005, p. 41-43.
183. Prost G, Vial R, Tolot F.: Intoxication par le dinitro-ortho-crésol avec atteinte hépatique. *Arch Mal Prof* 1973, 34(9):556-557.
184. Prousek J.: Advanced Oxidation process for water treatment. *Chemical process. Chem. Listy* 1996, 90: 229-237.
185. Quick H.E.: Slimming drugs and cataract with notes of a case. *Br Med J* 1937, 1:1203-1204.
186. Rainey R.C., Sayer H. J.: Some recent developments in the use of aircraft against flying locust swarms, *Nature* 1953, 172 (4371):224-228.
187. Report of the Task Force on Destruction Technologies, Volume 3B, p. 7-9. UNEP Ozone Secretariat, Nairobi, Kenya April 2002.
188. Roche P., Volk C., Carbonnier F., et al.: Water oxidation by ozone or ozone/hydrogen peroxide using the OZOTEST or PEROXOTEST methods. *Ozone: Science & Engineering* 1994, 16:135-155.
189. Roseboom H., Wammes J.I.J., Wegman R.C.C.: Determination of nitrophenol derivatives in various crops by reversed-phase ion-pair high-performance liquid chromatography. *Anal Chim Acta* 1981, 132:195-199.
190. Rozporządzenie WE/850/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych i zmieniające dyrektywę 79/117/EWG.
191. Rügge K., Bjerg P.L., Mosbaek H., et al.: Fate of MCPP and atrazine in an anaerobic landfill leachate plume (Grindsted, Denmark). *Water Research* 1999, 33(10):2455-2458.

192. Rügge K., Broholm M.M., Tuxen N., et al.: Comparison of experimental methods for determining pesticide degradation: Batch experiments, column experiments, and field injection experiment. Conference Proceeding in: Groundwater 2000. Proceedings of the International Conference on Groundwater Research, Copenhagen 6-8 June 2000, p. 171-172.
193. Rügge K., Hofstetter T.B., Haderlein S.B., et al.: Characterization of predominant reluctant in an anaerobic leach ate-contaminated aquifer by nitroaromatic probe compounds. *Environ Sci Technol* 1998, 32(1):23-31.
194. Sakai M.: Chronic toxicity tests with daphnia magna for examination of river water quality. *J. Environ. Sci. Health* 2001, 36(1):67-74.
195. Sanchidrián J.A., López L.M.: Calculation of the Energy of Explosives with a Partial Reaction Model. Comparison with Cylinder Test Data. *Propellants, Explos., Pyrotech* 2006, 31(1):25-32.
196. Schimpf W.A.: Obsolete Pesticide Stocks in Developing Countries: Strategies, Policies, and Practical Steps for Their Disposal, *Chemistry of Crop Protection*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2003, p. 40-53.
197. Schimpf W.A.: Destruction of Pesticides and Chemical Waste by Means of a Cement Kiln in Pesticide Management and Integrated Pest Management in South East Asia (edited by P.S. Teng and K.L. Heong), College Park; Maryland, USA, Consortium for International Crop Protection 1988, p. 423-433.
198. Schimpf W.A.: Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH presented at the OECD-FAO-UNEP-Workshop on Obsolete Pesticides. Virginia, USA 13-15 September, 2000.
199. Schimpf W.A.: Disposal of obsolete pesticides in a cement kiln in Tanzania. 5th International HCH and Pesticides Forum, Leioa, Spain 25 - 27 June, 1998.
200. Schimpf W.A.: Disposal of obsolete pesticides in a cement kiln in Tanzania experience with the incineration of dinitro-o-cresol in a cement rotary cylindrical kiln in a developing country. 1st Continental Conference for Africa on the Environmentally Sound Management of Unwanted Stocks of Hazardous Wastes and their Prevention. Rabat, Kingdom of Morocco. January 8-12, 2001.
201. Schimpf W.A.: Disposal of Pesticides and Chemical Waste in a Cement Kiln in Malaysia, Pesticide Disposal Conference, Niamey, Niger 1990.
202. Schneider J.F., Schneider K.R., Spiro S.E., et al.: Evaluation of gas chromatography/matrix isolation-infrared spectroscopy for the quantitative analysis of environmental samples. *Appl Spectr* 1991, 45(4):566-571.
203. Schöllhorn A., Stucki G., Hanselmann K.: Biodegradation of all three isomers of monochlorophenol in a fixed bed reactor to very low concentrations. *Water Sci Technol* 1994, 30:41-44.
204. Schroeder W.H., Dobson M., Kane D.M., et al.: Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: A review. *J Air Pollut Control Assoc* 1987, 37:1267-1285.
205. Schüssler W., Nitschke L.: Nitrophenols in precipitation. *Chemosphere* 2001, 42(3):277-283.
206. Schwarzenbach R.P., Stierli R., Folsom B.R., et al.: Compound properties relevant for assessing the environmental partitioning of nitrophenols. *Environ Sci Technol* 1988, 22(1):83-92.
207. Seidel B. S., Dübel O., Faubel W., et al.: Trace analysis of pollutants in water using the photothermal interferometry as HPLC detector. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 1996, 354 (7-8):900-902.
208. Shchokina V.: The problem of obsolete pesticides management in Ukraine, Published by WECF Munich/Utrecht 2006.
209. Sheng G., Johnston C.T., Teppen B.J., et al.: Adsorption of dinitrophenol herbicides from water by montmorillonites, Clays and Clay Minerals 2002, 50(1):25-34.
210. Sheng G., Johnston C.T., Teppen B.J., et al.: Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils *J. Agric. Food Chem* 2001, 49:2899-2907.
211. Smith J.N., Smithies R.H., Williams R.T.: Studies in detoxication: Urinary metabolites of 4,6-dinitro-o-cresol in the rabbit. *Biochem J* 1953, 54:225-237.
212. Spalanie i paliwa pod redakcją Kordylewskiego W.: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005.
213. Spencer H.C., Rowe V.K., Adams E.M., et al.: Toxicological studies on laboratory animals of certain alkyldinitrophenols used in agriculture. *J Ind Hygiene Toxicol* 1948, 30:10-25.
214. Speranskaya O.A.: Pesticides: a Real Threat, IPEN, Moscow 2004, p. 65.
215. State of the Future by Jerome C. Glenn and Theodore J. Gordon. 10th Anniversary Edition. Washington 2006.
216. Steer C.: Death from di-nitro-ortho-cresol. *Lancet* 1951, 1:1419.
217. Stobiecki S., Fuszara E., Baron L., et al.: Disposal of Obsolete Pesticides as an alternative fuel in cement kiln. 7th International HCH and Pesticides Forum, Kiev 5-7 June, 2003.
218. Stobiecki S.: Progress and Developments on Unwanted Pesticides in Poland, Proceedings from the 4th Forum on HCH and Unwanted Pesticides, Poznań 15-16 January, 1996, p. 108-109.
219. Stott H.: Polyneuritis after exposure to dinitro-o-cresol. *Br Med J* 1956, 1:900-901.
220. Stott H.: The use of certain toxic chemicals in agricultural practice. *East African Med J* 1953, 30:59-67.
221. Stucki G, Hanselmann K.W., Hürzeler R.A.: Biological sulfuric acid transformation: Reactor design and process optimization. *Biotechnol Bioeng* 1993, 41:303-315.
222. Stumm W, Morgan J.J.: Aquatic chemistry. Third edition. John Wiley & Sons, Inc., New York 1996.
223. Tabak H.H., Chambers C.W., Kabler P.W.: Microbial metabolism of aromatic compounds. I. Decomposition of phenolic compounds and aromatic hydrocarbons by phenol-adapted bacteria. *J Bacterial* 1964, 87:910-919.
224. Tabak H.H., Quave S.A., Mashni C.I., et al.: Biodegradability studies with organic priority pollutant compounds. *J Water Pollut Control Fed* 1981, 53:1503-1518.
225. Taylor P.H., Dellinger B., Lee C.C.: Development of a Thermal Stability Based Ranking of Hazardous Compound Incinerability, *Environ. Sci. Technol* 1990, 24(3):316-328.

226. The National Trade Data Bank. DC: U.S. Department of Commerce, Economics and Statistics Administration, Washington 1994.
227. The Pesticide Manual. Twelfth Edition, Herbicide, Version 2, British Crop Protection Council, Edited by CDS Tomlin, UK: Binfield, Barks 2000.
228. The WHO recommended classification of pesticide by hazards and guidelines to classification 1998–1999. WHO/PCS/98.21. World Health Organization. Geneva 1999.
229. Thomas R.G.: Volatilization from water. In: Lyman W.J., Reehl W.F., Rosenblatt D.H., eds. Handbook of chemical property estimation methods. Washington, DC: American Chemical Society 1990, p. 15-21.
230. Thorn N.S., Agg A.R.: The breakdown of synthetic organic compounds in biological processes. *Proc R Soc Lond [Biol]* 1975, 189:347-357.
231. Tomlin C. et. al.: The pesticide manual, a word compendium. 11th ed. Farnham, UK, British Crop Protection Council 1997.
232. Toxicological Profile for Dinitrocresols, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. United States Public Health Service August 1995.
233. TRI92. Toxic Chemical Release Inventory. National Library of Medicine, National Toxicology Information Program, Bethesda, MD 1994.
234. Tripathi A.M., Mhalas J.G., Rama-Rao N.V.: Determination of 2,6 and 4,6-dinitrocresols by high performance liquid chromatography on a betacyclodextrin bonded column. *J Chromatogr* 1989, 466:442-445.
235. Truhaut R., De Lavaur E.: Metabolism of 4,6-dinitro-o-cresol in rabbits. *C R Seances Acad Sci [D]* 1967, 264:1937-1940.
236. Tuxen N., de Liphay J.R., Albrechtsen H.J., et al.: Effect of exposure history on microbial herbicide degradation in an aerobic aquifer affected by a point source. *Environ Sci Technol* 2002, 36(10):2205-2212.
237. Tuxen N., Tüchsen P.L., Rügge K., et al.: The fate of seven pesticides in an aerobic aquifer studied in column experiments. *Chemosphere* 2000. 41:1485-1494.
238. U.S. Army Toxic and Hazardous Materials Agency. Final Preliminary Baseline Risk Assessment. Grand Junction, Colorado April 2, 1993.
239. U.S. Department of Health and Human Services, Hazardous Substances Data Bank, National Toxicology Information Program, National Library of Medicine, Bethesda, MD 1993.
240. U.S. Environmental Protection Agency. Health and Environmental Effects Profile for Dinitrocresols, Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, office of research and Development, Cincinnati, OH 1986.
241. United Nations Environment Programme. Ad-Hoc Technical Advisory Committee on ODS Destruction Technologies, United Nations Environment Programme. Geneva, May 1992.
242. United Nations Food and Agriculture Organization. Press Release, Agrochemical industry to pay some of clean-up costs for obsolete pesticides in developing countries, March 11, 1998.
243. Urbański T.: Chemistry and technology of explosives, Pergamon Press, Oxford 1994.
244. U.S. EPA: Method 1625 Revision B—Semivolatile Organic Compounds by Isotope Dilution GC/MS. Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations. 40 CFR 136, 1984.
245. U.S. EPA: Method 625—Base/Neutrals and Acids. Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations. 40 CFR 136, 1984.
246. U.S. EPA OPPTS 850.4200. Seed germination/root elongation toxicity test. US EPA, United States of America 1996.
247. Vallack H.W., Bakker D.J., Brandt I., and el.: Controlling persistent organic pollutants - what next? *Environ. Technol. Pharmacol* 1998, 6:143-175.
248. Vamai I., Kote G.: Forensic medical problems of mass 'Krezonit' poisoning. *Ned Tijdschr Geneeskde* 1969, 104:676-684.
249. Van der Laar R.T.H., de Vries I., Meulenbelt J.: Acute occupational intoxications through the use of pesticides in forestry, agriculture and horticulture. National Poison Control Center of the National Institute of Public Health and Environmental Protection, Hague 1993.
250. Van Dijk H.F.G, van Pul W.A.J, de Voogt P, et al.: Fate of Pesticides in the Atmosphere: Implications for Environmental Risk Assessment. Kluwer Academic Publishers, London 1999, p. 1-276.
251. Van Noort H.R., Mandema E., Christensen E.K.J., et al.: Dinitro-ortho-cresol intoxication in sprayers. *Ned Tijdschr Geneeskde* 1960, 104:676-684.
252. VDI - Richtlinie 2094, Emission Control Cement Works; VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Düsseldorf 1985.
253. Voderberg K.: Herbicidal action on soil microorganisms as a function of the nutrient substrate. *Nachrichtenblatt für den Deutschen Pflanzenschutzdienst* 1961, 15(2):21-23.
254. Vos J.G., Krajnc E.I., Beekhof P.K., et al.: Methods for testing immune effects of toxic chemicals: Evaluation of the immunotoxicity of various pesticides in the rat. In: Proceedings of the 5th Pesticide Chemistry: Human Welfare in the Environment International Congress 1983, 3:497-504.
255. Walker F.E., Wasley R.J.: A general model for the shock initiation of explosives, Propellants and Explosives 1976, 1:73-80.
256. Wallnoefer P.R., Ziegler W., Engelhart J., et al.: Transformation of dinitrophenol herbicide by *Azobacter* sp. *Chemosphere* 1978, 12:967-972.
257. Wandrasz J.W., Janusz M., Siłowiecki A.: Procesy utylizacji i degradacji odpadowych przeterminowanych i niepełnowartościowych środków chemicznych ochrony roślin oraz ich opakowań w świetle krajowych i zagranicznych wyników badań naukowych. Materiały VII Konferencji nt. Ochrony Środowiska, Bydgoszcz 1986.
258. Wandrasz J.W.: Gospodarka odpadami medycznymi. Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Poznań 2000.
259. Wang W.: Root elongation method for toxicity testing of organic and inorganic pollutants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1987, 6:409-414.
260. Wardencki W., Namieśnik J.: Biomonitoring zanieczyszczeń środowiska. *Inż. Ochr. Środow.* 2001, 4:301-322.

261. Weissmahr K.W., Hildenbrand M., Schwarzenbach R.P., et al.: Laboratory and field scale evaluation of geochemical controls on groundwater transport of nitroaromatic ammunition residues. *Environ Sci Technol* 1999, 33(15):2593-2600.
262. Wilk R.: Podstawy niskoemisyjnego spalania. Wydawnictwo Gnome, Katowice 2000.
263. Williams P.P.: Metabolism of synthetic organic pesticides by anaerobic microorganisms. *Residue Rev* 1977, 66:63-135.
264. Yao S., Meyer A., Henze G.: Comparison of amperometric and UV-spectrophotometric monitoring in the HPLC analysis of pesticides. *Fresenius' J Anal Chem* 1991, 339:207-211.
265. Zahn R., Wellens H.: Examination of biological degradability through the batch methods further experience and new possibilities of usage. *Z Wasser Abwasser Forsch* 1980, 13:1-7.

OCENA PRZYDATNOŚCI METOD UNIESZKODLIWIANIA DWUNITRO-ORTO-KREZOLU (DNOC) W ZALEŻNOŚCI OD FORMY JEGO WYSTĘPOWANIA W ŚRODOWISKU

Streszczenie

Zgodnie z powszechną opinią, zgromadzone i przeterminowane pestycydy są jednym z największych zagrożeń dla środowiska naturalnego, zdrowia i gospodarki i dlatego powinny zostać we właściwy sposób zlikwidowane. Skala problemu jest duża (np. w Polsce zgromadzono w ciągu 20 lat 60 000 Mg pestycydów); w wielu krajach poszukiwane są skuteczne metody usuwania pestycydów. Stosowane technologie muszą spełnić najwyższe standardy z zakresu ochrony środowiska, by dodatkowo go nie dociążać. Duży problem stanowią substancje, które rozproszone są we wszystkich elementach środowiska występując w różnych formach. Często trudno jest zastosować kompleksowe rozwiązanie dla likwidacji takich substancji.

W niniejszej pracy wykazano, na podstawie przeprowadzonych badań, że można kompleksowo rozwiązać problem likwidacji zapasów jednego z wycofanych już w Europie pestycydów - DNOC, a zgromadzonego w mogilnikach. Zalecana i radykalna metoda unieszkodliwiania DNOC poprzez spalanie nie jest wskazana, ponieważ pestycyd ten zawiera grupy nitrowe - NO₂ i w stanie suchym ma zdolności do rozkładu wybuchowego.

Poszukiwano innych skutecznych metod jego unieszkodliwiania, prowadząc badania przydatności metod: biologicznych, chemicznych i termicznych w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury - spalania detonacyjnego. Zaproponowano trzy metody rozkładu DNOC w zależności od formy jego występowania, tj. metodę detonacyjnego spalania, zaawansowanego utleniania w układzie ozon/nadtlenek wodoru w ściekach oraz za pomocą mikroorganizmów w glebie.

Metoda detonacyjnego spalania, w której DNOC zastosowano jako składnik palny materiałów wybuchowych typu ANFO i MWE, stanowi najlepszy pod względem ekologicznym sposób likwidacji. Stopień rozkładu DNOC tą metodą wynosi > 99,99%. Metoda detonacyjnego spalania nie wymaga oczyszczania gazów postrzałowych z NO_x, ponieważ skład materiału wybuchowego jest tak projektowany, aby zawartość NO_x w gazach postrzałowych spełniała normy dla materiałów wybuchowych.

W metodzie chemicznego utleniania DNOC w układzie ozon/nadtlenek wodoru uzyskano wysoki stopień rozkładu (ponad 99,99%). Metoda ta może być stosowana do rozkładu DNOC w ściekach, w których zawartość pestycydu wynosi < 100 mg/dm³.

Rozkład DNOC za pomocą mikroorganizmów pozwolił zmniejszyć zawartość tego związku w skażonej glebie. Po 5 miesiącach eksperymentu uzyskano obniżenie zawartości DNOC, w stosunku do próbek porównawczych (bez dodatku mikroorganizmów), o 37%.

Wyniki badań rozkładu DNOC metodami biologiczną, chemiczną i detonacyjnego spalania pozwoliły na opracowanie koncepcji technologicznych kompleksowego unieszkodliwiania tego pestycydu.

ASSESSMENT OF USABILITY OF DNOC NEUTRALIZATION METHODS DEPENDING ON ITS FORM IN THE ENVIRONMENT

Abstract

According to the public opinion, stored and expired pesticides are one of the most dangerous substances for the environment, health and economy, thus they should be liquidated in a proper way. The range of problem is huge, e.g. in Poland, within 20 years 60 000 Mg of pesticides was stored. In other countries, an effective methods of liquidation of pesticides are sought. Applied technologies must fulfil standards of environment protection. Substances, that are spread in all parts of the environment, in different forms, are particularly dangerous. Application of complex method for their liquidation is often very difficult.

The present work, on the basis of carried out research, proves that it is possible do liquidate complexly one of the out of use pesticide DNOC which was stored in graveyards. Recommended and radical method of DNOC neutralization by combustion is not advisable, because this pesticide contains nitric groups NO_2 . Beside, in dry form, DNOC is prone to explosive decomposition.

Other effective methods of DNOC neutralization were investigated, like biological, chemical and thermal in high pressure and temperature - a detonative combustion. Three methods of DNOC decomposition has been proposed, depending on its form, i.e. a detonative combustion method, advanced oxidation in ozone/hydrogen dioxide system in sludge and by means of micro-organisms in soil.

In detonative combustion method, DNOC was used as a combustible component of blasting material ANFO and MWE. It is the best ecological method of DNOC liquidation, with efficiency over 99,99%. In this method, a purification of gaseous products is not required, because composition of blasting material fulfils norms of NO_2 content in gaseous products for blasting materials.

In chemical oxidation of DNOC in ozone/hydrogen dioxide system, a high efficiency of decomposition was obtained (over 99,99%). This method of DNOC decomposition may be applied for sludge, in which content of pesticide is up to 100 mg/dm^3 .

Decomposition of DNOC by means of micro-organisms lessens content of this substance in contaminated soil. After 5 months of experiment, the amount of DNOC was 37% smaller than in soil without addition of micro-organisms.

Results of DNOC decomposition research by biological, chemical and detonative combustion method allowed to elaborate technological conception of complex neutralization of this pesticide.

Wydawnictwo

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice, tel./faks (0-32) 237-13-81, www.wydawnictwopolitechniki.pl

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice, tel./faks (0-32) 237-13-81, www.wydawnictwopolitechniki.pl

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice, tel./faks (0-32) 237-13-81, www.wydawnictwopolitechniki.pl

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice, tel./faks (0-32) 237-13-81, www.wydawnictwopolitechniki.pl

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice, tel./faks (0-32) 237-13-81, www.wydawnictwopolitechniki.pl

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice; tel./faks (0-32) 237-13-81
www.wydawnictwopolitechniki.pl

Sprzedaż i Marketing
tel. (0-32) 237-18-48
wydawnictwo_mark@polsl.pl

Nakł. 100+50 Ark. wyd. 6 Ark. druk. 5,625 Papier offset. 70x100,80g
Oddano do druku 25.07.2007 r. Podpisano do druku 25.07.2007 r. Druk ukończ. w lipcu 2007 r.

Wydrukowano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Kujawska 1
zam. 291/07

Książki Wydawnictwa można nabyć w księgarniach

GLIWICE

- ◆ Punkt Sprzedaży Wydawnictwa na Wydziale Górnictwa i Geologii – ul. Akademicka 2 (237-17-87)
- ◆ „FORMAT” – Akademicka 5 na Wydziale Budownictwa
- ◆ „LAMBDA” – ul. Akademicka 2 (237-21-40)
- ◆ „MERCURIUS” – ul. Prymasa S. Wyszyńskiego 14 b (032) 230-47-22
- ◆ „ŻAK” – ul. Kaszubska (budynek Biblioteki)

BIALYSTOK

- ◆ Dom Książki (Księgarnia 84) – ul. Wiejska 45 c
- ◆ EKOPRESS Księgarnia Wysylkowa - ul. Brukowa 28 (085) 746-04-95

GDAŃSK

- ◆ EKO-BIS – ul. Dyrekcyjna 6 (058) 305-28-53

KATOWICE

- ◆ Punkt Sprzedaży na Wydziale Transportu – ul. Krasieńskiego 8
- ◆ Hurtownia „DIK” – ul. Dulęby 7 (032) 204-82-30
- ◆ Hurtownia „JERZY” – ul. Słoneczna 24 (032) 258-99-58

KRAKÓW

- ◆ Techniczna – ul. Podwałe 4 (012) 422-48-09
- ◆ Punkt Sprzedaży WND – AGH, Al. Mickiewicza 30 (012) 634 46 40

ŁÓDŹ

- ◆ „POLITECHNIKA 100” – ul. Żeromskiego 116 PŁ.
- ◆ Hurtownia „BIBLIOPIL” – ul. Jędrowizna 9a (042) 679-26-77

OPOLE

- ◆ BK - „POLITECHNIKA” – Wydz. Budownictwa, ul. Katowicka 48 (077) 456-50-58 wew. 333

POZNAŃ

- ◆ Księgarnia „POLITECHNIK” – ul. Piotrowo 3 (061) 665-23-24
- ◆ Księgarnia Techniczna – ul. Półwiejska 28 (061) 659-00-38

RYBNIK

- ◆ „ORBITA” – ul. Rynek 12
- ◆ „NEMEZIS” – ul. Hallera 26

TYCHY

- ◆ „I JA TOURS” - ul. Piłsudskiego 10 (217-00-91 w.130)

WARSZAWA

- ◆ Studencka – Pl. Politechniki 1 (022) 628-77-58
- ◆ Techniczna - ul. Kaliskiego 15 (022) 666-98-02
- ◆ Techniczna – ul. Świętokrzyska 14
- ◆ MDM – ul. Piękna 31

WROCŁAW

- ◆ „TECH” – ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27

ZABRZE

- ◆ Punkt Sprzedaży na Wydziale Organizacji i Zarządzania – ul. Roosevelta 26

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej

P.3355/07/56

Druk: Drukarnia Gilwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 230 49 50