Jolanta BIEGAŃSKA

# UNIESZKODLIWIANIE ODPADOWYCH ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN METODĄ DETONACYJNEGO SPALANIA

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Gliwice 2003

Jolanta BIEGAŃSKA

# UNIESZKODLIWIANIE ODPADOWYCH ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN METODĄ DETONACYJNEGO SPALANIA

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
Gliwice 2003

*Opiniodawcy*

Prof. dr hab. inż. Stanisław SŁUPEK

Prof. dr hab. inż. Jan SZYMANOWSKI

*Kolegium redakcyjne*

REDAKTOR NACZELNY – Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ

REDAKTOR DZIAŁU – Prof. dr hab. inż. Jolanta BOHDZIEWICZ

SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Elżbieta LEŚKO

*Redakcja*

Mgr Anna BŁAŻKIEWICZ

*Redakcja techniczna*

Alicja NOWACKA

**ZESZYTY NAUKOWE**

**INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z. 49**

Nr kol. 1596

PL ISSN 0867-6038

© Copyright by Jolanta BIEGAŃSKA

## SPIS TREŚCI

str.

1. WSTĘP ..... 7

2. PRZEGLĄD LITERATURY ..... 15

2.1. Metody unieszkodliwiania odpadowych środków ochrony roślin ..... 15

2.2. Analityczne oznaczanie środków ochrony roślin i ich pozostałości ..... 20

3. CEL PRACY ..... 28

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA ..... 30

4.1. Rozkład środków ochrony roślin w bloku ołowianym ..... 30

4.1.1. Wytypowanie do badań środków ochrony roślin i materiałów wybuchowych ..... 30

4.1.2. Przeprowadzenie rozkładu środków ochrony roślin materiałami wybuchowymi ..... 33

4.1.3. Skład próbek poddanych działaniu materiałów wybuchowych ..... 33

4.1.4. Ekstrakcja pozostałości środków ochrony roślin po detonacji ..... 35

4.1.5. Oznaczanie pozostałości w ekstraktach metodami chromatograficznymi ..... 35

4.2. Detonacyjny rozkład środków ochrony roślin w komorze w osłonie piasku ..... 36

4.2.1. Środki ochrony roślin i materiały wybuchowe wytypowane do badań ..... 38

4.2.2. Przygotowanie prób do detonacji ..... 40

4.2.3. Przeprowadzenie detonacyjnego rozkładu i pobór próbek ..... 40

4.2.4. Oznaczanie składników gazowych po detonacyjnym rozkładzie środków ochrony roślin ..... 40

4.2.5. Ekstrakcja pozostałości środków ochrony roślin w piasku i ich oznaczanie ..... 42

4.3. Detonacyjny rozkład środków ochrony roślin w glebie ..... 43

4.3.1. Środki ochrony roślin wytypowane do badań rozkładu w glebie ..... 47

4.3.2. Szacowanie parametrów użytkowych Saletroli otrzymanych na bazie wytypowanych środków ochrony roślin ..... 53

4.3.3. Przygotowanie odwiertów strzałowych w glebie ... 61
4.3.4. Przeprowadzenie detonacyjnego rozkładu ... 62
4.3.5. Pobór próbek gleby ... 63
4.3.6. Przygotowanie ekstraktów glebowych ... 64
4.3.7. Oznaczanie pozostałości środków ochrony roślin w glebie metodą chromatografii gazowej ... 64
4.3.8. Przeprowadzenie testów biologicznych ... 65
4.4. Detonacyjny rozkład DNOC w skale ... 67
4.4.1. Unieszkodliwianie DNOC w otworach strzałowych w kamieniołomie ... 69
4.4.2. Ekstrakcja pozostałości DNOC z urobku skalnego i jego oznaczenie ... 73
4.5. Detonacyjny rozkład Roztoczolu extra płynnego 8, Enolofosu 500 EC, Sadoplonu 75 WP i Diuronu koncentratu w skale ... 74
5. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ ... 75
5.1. Wyniki badań z rozkładu środków ochrony roślin materiałami wybuchowymi w bloku ołowianym ... 75
5.2. Detonacyjny rozkład środków ochrony roślin w piasku ... 77
5.3. Detonacyjny rozkład środków ochrony roślin w glebie ... 80
5.4. Detonacyjny rozkład DNOC w skale ... 98
5.5. Detonacyjny rozkład Roztoczolu extra płynnego 8, Enolofosu 500 EC, Sadoplonu 75 WP i Diuronu koncentratu w skale ... 100
5.6. Gazowe produkty detonacyjnego rozkładu środków ochrony roślin ... 101
5.7. Wyniki testów biologicznych ... 101
6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ ... 109
7. WNIOSKI ... 116
LITERATURA ... 118
STRESZCZENIA ... 130

## CONTENTS

page

1. INTRODUCTION ..... 7
2. LITERATURE' REVIEW ..... 15
   2.1. Methods of neutralising of waste pesticides ..... 15
   2.2. Analytic determination of pesticides and its residues ..... 20
3. THE GOAL OF THE WORK ..... 28
4. EXPERIMENTAL PART ..... 30
   4.1. Decomposition of pesticides in lead block ..... 30
      4.1.1. Selection of pesticides and explosives for testing ..... 30
      4.1.2. Decomposition of pesticides by means of explosives ..... 33
      4.1.3. Chemical constitution of the probes exposed to the action of explosives ..... 33
      4.1.4. Extraction of residues of pesticides after explosion ..... 35
      4.1.5. Determination of residues in extracted parts using chromatographic methods ..... 35
   4.2. Explosive decomposition of pesticides in sand covered chamber ..... 36
      4.2.1. Pesticides and explosives selected for testing ..... 38
      4.2.2. Preparing of probes for explosion ..... 40
      4.2.3. Execution of explosive decomposition and taking of probes ..... 40
      4.2.4. Determination of gaseous constituent after the explosive decomposition of pesticides ..... 40
      4.2.5. Extraction of residues of pesticides in sand and its determination ..... 42
   4.3. Explosive decomposition of pesticides in soil ..... 43
      4.3.1. Pesticides and explosives selected for testing of decomposition in soil ..... 47
      4.3.2. Estimating of utility parameters of Saletrols obtained on the base of selected pesticides ..... 53

4.3.3. Preparing of shot wells in soil ..... 61
4.3.4. Execution of explosive decomposition ..... 62
4.3.5. Taking of the probes of soil ..... 63
4.3.6. Preparing soil extracts ..... 64
4.3.7. Determination of residues of pesticides in soil by gas chromatography ..... 64
4.3.8. Execution of biological tests ..... 65
4.4. Explosive decomposition of DNOC in rock ..... 67
4.4.1. Neutralising of DNOC in shot wells in quarry ..... 69
4.4.2. Extraction and determination of residues of DNOC from rock output ..... 73
4.5. Explosive decomposition of Roztoczol extra liquid 8, Enolofos 500 EC, Sadoplon 75 WP and Diuron koncentrat in rock ..... 74
5. DISCUSSION OF TESTS' RESULTS ..... 75
5.1. Tests' results of pesticides' decomposition in lead block ..... 75
5.2. Explosive decomposition of pesticides in sand ..... 77
5.3. Explosive decomposition of pesticides in soil ..... 80
5.4. Explosive decomposition of DNOC in rock ..... 98
5.5. Explosive decomposition of Roztoczol extra liquid 8, Enolofos 500 EC, Sadoplon 75 WP and Diuron koncentrat in rock ..... 100
5.6. Gaseous products of explosive decomposition of pesticides ..... 101
5.7. Results of biological tests ..... 101
6. TESTS' RESULTS SUMMARY ..... 109
7. CONCLUSION ..... 116
REFERENCES ..... 118
SUMMARIES ..... 130

## 1. WSTĘP

Odpady niebezpieczne stanowią istotne zagrożenie dla zdrowia ludzi i środowiska i dlatego unieszkodliwianie ich jest najważniejszą sprawą eliminacji ze środowiska. Unieszkodliwianie odpadów niebezpiecznych ma na celu usunięcie występujących w nich składników szkodliwych i toksycznych. Składniki te mogą być eliminowane przez rozkład, w wyniku czego powstaną substancje, które nie stwarzają zagrożenia dla środowiska.

Miarą stopnia bezpieczeństwa procesu unieszkodliwiania jest skuteczność niszczenia i usunięcia, która dla substancji o najwyższym stopniu szkodliwości powinna wynosić 99,99%. Proces unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych powinien być prowadzony w warunkach zapewniających możliwie maksymalną jego skuteczność. Chodzi o takie przekształcenie struktury danego związku, aby otrzymać proste składniki, np. $CO_2$, $H_2O$, $N_2$, $SO_2$ itp., z którymi można sobie dalej poradzić w łatwy sposób. Można to osiągnąć m. in. prowadząc proces w wysokiej temperaturze, przy odpowiednio dobranym czasie przebywania substancji w strefie reakcji.

W technologii unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych powszechną metodą jest proces spalania, w wyniku którego składniki toksyczne zostają utlenione. Poważnym problemem emisji gazowej procesów spalania jest powstawanie (w niesprzyjających warunkach) polichlorowanych dibenzodioksyn (PCDDs) i dibenzofuranów (PCDFs). Powstają one w gazach odlotowych spalarni na etapie ich schładzania. Związki te (szczególnie 2,3,7,8–tetrachloro-) uznano za rakotwórcze [35], chociaż nie podano na to żadnych ostatecznych dowodów [33]. Cechuje je toksyczność strukturalna – organizm żywy rozpoznaje cząsteczki tych związków jako cząsteczkę tlenu i wchłania ją do organizmu jako tlen.

Procesy spalania odpadów niebezpiecznych uznane są za radykalną metodę unieszkodliwiania, gdyż następuje rozkład związków organicznych, sterylizacja biologiczna oraz zmniejszenie objętości odpadów. Przepisy prawne [101] zalecały

przez wiele lat unieszkodliwianie w ten sposób wielu odpadów niebezpiecznych. Ilość ich wytworzona w Polsce w 2001 roku [76] wynosiła ponad 1,3 mln Mg, z czego prawie 69% unieszkodliwiono, a około 5% trafiło na składowiska. Niewłaściwy sposób składowania takich odpadów może mieć katastrofalne skutki dla środowiska.

Przykładem groźnych odpadów są środki ochrony roślin (ś.o.r.) zwane pestycydami [41, 100, 140], które jako odpady składowane w nieodpowiedni sposób przedostając się do środowiska powodują zagrożenie dla wszystkich form życia [12, 43, 114, 116, 146]. Problem tych odpadów złożonych w tzw. mogilnikach (podziemnych zbiornikach lub studniach wykonanych z betonowych kręgów, uszczelnionych masą bitumiczną) w latach 1950÷1970 dostrzegany jest obecnie [97, 145]. W wyniku utraty ich szczelności substancje toksyczne przedostają się do gruntu, wód gruntowych, a niekiedy do studni i jezior [2, 127]. Substancje biologicznie czynne (sbcz) zawarte w środkach ochrony roślin cechuje toksyczność ostra bądź przewlekła oraz trwałość w środowisku i zdolność do biokumulacji [25, 62]. Formą użytkową tych związków są preparaty pestycydowe, które mogą występować w różnej postaci – są nanoszone na tzw. nośniki stałe, mogą być w formie koncentratów, past, emulsji olejowej z zawartością emulgatorów, itd. [92, 122].

Na terenie całego kraju odnotowano [55, 96, 115, 118, 129] około 350 mogilników, w tym około 50 dołów ziemnych, zawierających 12 000 Mg pestycydów [129], a ogólną ilość odpadów pestycydowych szacuje się na około 60 000 Mg (około 50 000 Mg odpadów znajduje się w magazynach i u rolników). Na świecie znajduje się obecnie ogółem 300 000 Mg nieprzydatnych pestycydów i w podobny sposób były one składowane [24].

Orientacyjną mapkę mogilników na terenie Polski przedstawiono na rys. 1.

Likwidacja zawartości mogilników wymaga zastosowania niejednokrotnie wysoko wyspecjalizowanych technologii, ponieważ już na etapie otwierania i wypakowywania ich zawartości może nastąpić wybuch, pożar lub zatrucie pracujących tam ludzi. Badając skład mogilników stwierdzono [22], że najliczniejszą grupę stanowiły związki chloroorganiczne o bardzo dużej trwałości w środowisku, np. HCH - Lindan (γ-1,2,3,4,5,6-sześciochlorocykloheksan), Toksafen (kamfochlor), DDT (dichloro-difenylotrichloroetan), DMDT (2,2-bis(p-metoksyfenylo)-1,1,1-trichloroetan), związki

fosforoorganiczne, dinitrofenole: DNOC (4,6-dinitro-2-metylofenol), związki miedzi, rtęci i arsenu.

*Rys. 1. Mapka Polski z orientacyjną ilością odpadów zawartych w mogilnikach:*
***DS** dolnośląskie, **KP** kujawsko-pomorskie, **LB** lubuskie, **LD** łódzkie, **LU** lubelskie, **MA** mazowieckie, **MP** malopolskie, **OP** opolskie, **PD** podlaskie, **PK** podkarpackie, **PM** pomorskie, **SL** śląskie, **SW** świętokrzyskie, **WM** warmińsko-mazurskie, **WP** wielkopolskie, **ZP** zachodnio-pomorskie*
*Fig. 1. Map of Poland with approximate volume of wastes contained in solid waste burial*

Dla każdego rodzaju odpadów pestycydowych dobiera się odpowiednią metodę unieszkodliwiania. Trudność sprawiają te odpady, które są wymieszane na skutek rozszczelnienia opakowania. Opracowano i opatentowano [82, 104, 134] wiele metod fizycznych, chemicznych i biologicznych unieszkodliwiania odpadów pestycydowych. Najskuteczniejszym sposobem likwidacji tych odpadów jest jednak termiczna degradacja [8, 44, 45, 119, 120, 136].

Zagadnieniu temu poświęcony był cykl prac badawczych oraz publikacji Katedry Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów Politechniki Śląskiej. Przeprowadzono spalanie wybranych grup pestycydów i określono warunki termiczne

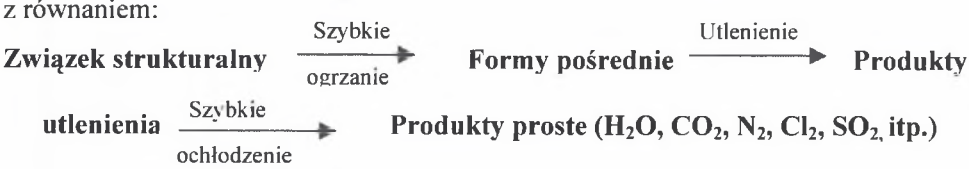
procesu spalania [135]. Badano odpady pestycydowe zawarte w rozdrobnionych opakowaniach, poddając je procesom wyprażania i spalania w piecu w temperaturze 1073÷1173 K, prowadzono też rozkład z zastosowaniem warstwy fluidalnej (rys. 2).

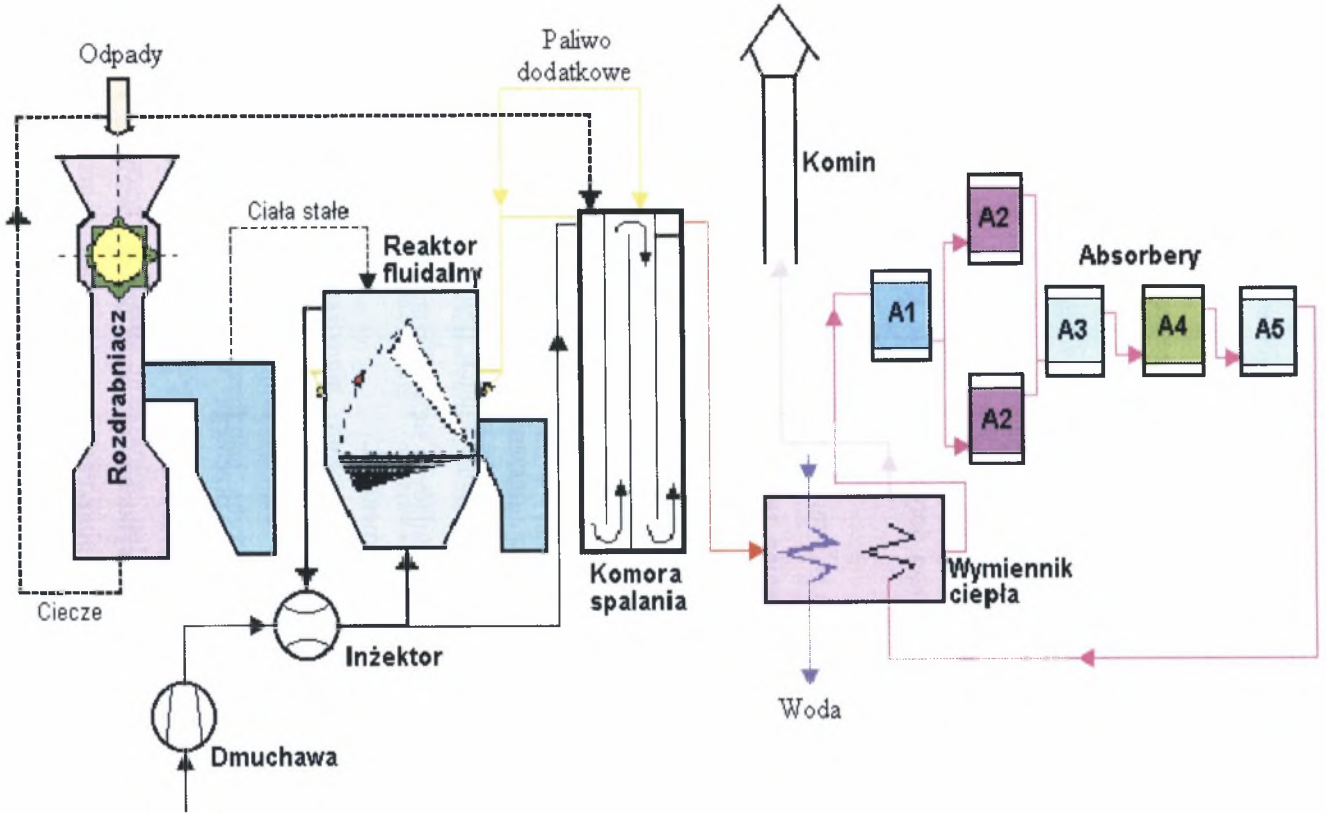
W produktach spalania niektórych środków ochrony roślin stwierdzono obecność wsadowych związków chemicznych poddawanych rozpadowi termicznemu. Osiągnięto skuteczność spalania od 91,9 do 100%. Wykazano też, że stopień rozkładu substancji aktywnej zawartej w rozdrobnionych opakowaniach jest wystarczający (dla większości preparatów był większy od 99%). Omawiając przegląd badań prowadzonych w kilku jednostkach krajowych wykazano obecność niektórych pestycydów w spalinach (Sevin – N-metylo karbaminian naftylu i Atrazyna - 2-chloro-4-etyloamino-6-izopropyloamino-1,3,5-triazyna), brak rozkładu (Miedzian 50 – tleno-chlorek miedzi(II)) lub nawet nieprzydatność metody termicznej utylizacji (DNOC - zbyt duża zawartość tej substancji w popiele).

Pomimo licznych prac i opracowań metod termicznego unieszkodliwiania odpadów pestycydowych, nie udało się rozwiązać całkowicie problemu utylizacji niektórych środków ochrony roślin.

W związku z tym podjęto badania w kierunku metody detonacyjnego spalania polegającej na sporządzeniu takiej mieszaniny pestycydów z substancjami utleniającymi, którą można pobudzić do detonacji.

Oczekiwanym mechanizmem rozkładu środka ochrony roślin powinno być szybkie ogrzanie ś.o.r. do wysokiej temperatury, w której energia drgań wiązań powoduje rozerwanie tych wiązań oraz destrukcję związku chemicznego. Następnie przez utlenienie i szybkie ochłodzenie produktów utlenienia należy uniemożliwić rekombinację prowadzącą do powstania nowych związków o większej stabilności termodynamicznej. Ideałem byłoby doprowadzenie tych produktów do formy związków występujących powszechnie w przyrodzie, tj. $H_2O$, $CO_2$, $N_2$ itp., zgodnie z równaniem:






*Rys. 2. Schemat urządzenia do kompleksowego spalania odpadów pestycydowych*
*Fig. 2. Scheme of the device for complex burning of pesticide wastes*

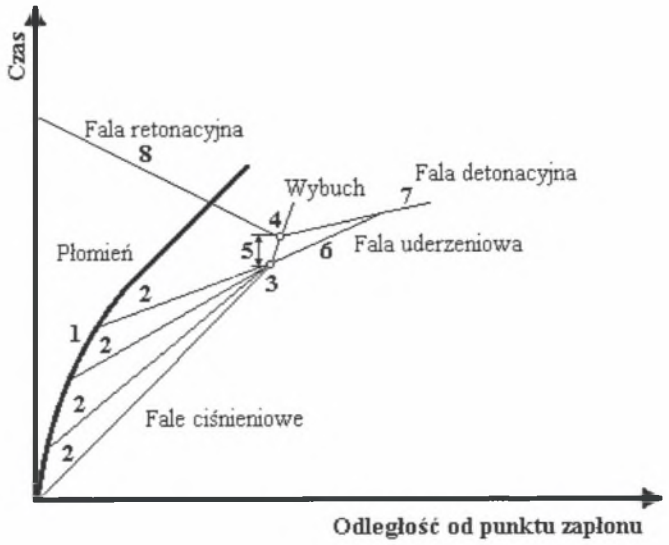
W pracy tej przyjęto, że środek ochrony roślin zostanie wykorzystany do wytworzenia materiału wybuchowego jako paliwo w materiale wybuchowym heterogenicznym. Odpowiednio zaprojektowany skład tego materiału przy pobudzeniu do detonacji powoduje uruchomienie bardzo szybkiej reakcji, w której pestycyd ulega spaleniu do produktów najprostszych, a jednocześnie następuje bardzo szybkie ochłodzenie produktów spalania przez adiabatyczne rozprężenie gazów (z kilkuset MPa do ciśnienia atmosferycznego). Wytworzona w czasie spalania energia zostanie wykorzystana na wykonanie pracy użytecznej przy urabianiu skał w kamieniołomach. W literaturze światowej nie opisano dotychczas takiego sposobu unieszkodliwiania odpadowych pestycydów.

Materiałem wybuchowym (m.w.) może być [29, 31, 91] związek chemiczny (m.w. homogeniczny) lub mieszanina związków (m.w. heterogeniczny), która pod wpływem odpowiedniego bodźca zewnętrznego ma zdolność do rozkładu w bardzo krótkim czasie ($10^{-6} \div 10^{-7}$s) z prędkością rozprzestrzeniania się rzędu 1000÷10000 m/s, wydzielając dużą ilość ciepła (3762÷7524 kJ/kg) i gazów (około 900 $dm^3$/kg). Wydzielona w czasie detonacji duża ilość ciepła, w bardzo krótkim czasie w warunkach adiabatycznych, powoduje ogrzanie gazów do wysokich temperatur od 1773 K do 4573 K. W tak wysokich temperaturach drgania wiązań chemicznych związków biologicznie czynnych znajdujących się w obszarze działania m.w. osiągają taką energię, że związki te ulegają fragmentacji.

Proces wybuchowego spalania (deflagracja) materiału wybuchowego różni się w zasadniczy sposób mechanizmem rozprzestrzeniania od procesu detonacyjnego spalania (detonacji). Proces spalania przebiega w materiale wybuchowym za pośrednictwem przewodnictwa cieplnego, dyfuzji i promieniowania; detonacja – za pośrednictwem ściśnięcia materiału wybuchowego przez falę uderzeniową. Prędkość detonacji jest 100 razy większa od prędkości deflagracji.

Spalanie detonacyjne jest rozkładem materiału wybuchowego z wydzieleniem ciepła i znacznej ilości gazów, przebiegającym ze stałą prędkością liniową dochodzącą do kilku tysięcy m/s [34]. W materiale wybuchowym ulegającym reakcji według tego mechanizmu powstaje fala detonacji. Proces rozprzestrzeniania detonacji daje się

opisać [28] za pomocą teorii termodynamiczno–hydrodynamicznej. Przejście spalania deflagracyjnego w detonację przedstawiono obrazowo na rys. 3 [1, 52, 133].




*Rys. 3. Przejście spalania deflagracyjnego w detonację [1, 52, 133]:*
*1 – krzywa przemieszczania się czoła płomienia, 2 – elementarne fale ciśnienia, 3 – punkt, w którym doganiają się fale ciśnienia, 4 – punkt przekroczenia temperatury samozapalenia gazu, 5 – czas indukcji, 6 – fala uderzeniowa, 7 – fala detonacyjna, 8 – fala retonacyjna*
*Fig. 3. Transition of deflagrative combustion into explosion [1, 52, 133]:*
*1 – flame front translocation curve, 2 – elementary pressure' waves, 3 – point, where the pressure' waves catch each other, 4 – gas' self-burning temperature's exceeding point, 5 – induction time, 6 – shock wave, 7 – detonation wave, 8 – retonation wave*

Po zainicjowaniu następuje zapłon mieszaniny palnej. Czoło płomienia przemieszcza się wzdłuż krzywej (1), jednocześnie wytwarzają się elementarne fale ciśnienia (2) o coraz większej prędkości, gdyż przemieszczają się w ośrodku o coraz wyższej temperaturze. Fale te doganiają się w punkcie (3) i w tym miejscu dochodzi do adiabatycznego sprężenia mieszaniny palnej przed falą, a po przekroczeniu temperatury samozapalenia się gazu następuje wybuch (4). Czas, który upływa od momentu zapalenia i spotkania się fal elementarnych do chwili wybuchu cieplnego, jest czasem indukcji (5). Z punktu przedstawiającego wybuch cieplny (4) rozchodzą się dwie fale: detonacyjna (7) i retonacyjna (8) o identycznych parametrach jak fala detonacyjna, ale skierowane w przeciwną stronę.

Uzyskane w praktyce parametry termochemiczne mogą się znacznie różnić od parametrów obliczeniowych. Temperatura produktów rozkładu na czole fali uderzeniowej zależy od prędkości detonacji i rośnie wraz ze wzrostem tej prędkości. Prędkość detonacji, dla danego m.w., uzyskana w praktyce zależy od warunków, w jakich ona przebiega [27]. Istotne znaczenie ma [29, 91] średnica krytyczna m.w. (najmniejsza średnica m.w., przy której zachodzi detonacja – poniżej tej średnicy fala detonacyjna ulega wygaszeniu), średnica graniczna (maksymalna średnica, powyżej której prędkość detonacji osiąga wartość stałą) i rodzaj otoczki m.w. (jej wytrzymałość i pojemność cieplna) w obszarze między średnicą krytyczną a graniczną. Otoczka powoduje zmniejszenie średnicy krytycznej i granicznej wraz ze zwiększeniem oporu jej bezwładności. O efekcie działania otoczki decyduje jej masa. Istotny jest wpływ trwałości otoczki na detonację m.w.: otoczka wpływa na prędkość detonacji w ten sam sposób jak odpowiednie zwiększenie średnicy ładunku.

Materiały wybuchowe produkuje się przeważnie dla celów militarnych i przemysłowych. Produkowane dla celów przemysłowych m.w. znajdują zastosowanie [32, 54, 77, 110]: w przemyśle górniczym węglowym i mineralnym, do przebijania tuneli, regulacji rzek, wysadzania zwałów lodowych na rzekach, w metalurgii – przebijania spustu w wielkich piecach, zgrzewania blach, formowania dennic kotłów, karczowania lasów, gaszenia pożarów czy nawet syntezy nowych materiałów. Zwraca tu uwagę fakt szerokiej możliwości stosowania materiałów wybuchowych, a raczej wykorzystania ich mocy: np. 200 g amonitu ma moc 1100 MW, pocisk 915 kg lecący z prędkością 523 m/s ma moc przy wystrzale 12500 MW. Taka wysoka moc spożytkowana „właściwie" może przynieść pozytywne efekty w różnych dziedzinach gospodarki.

## 2. PRZEGLĄD LITERATURY

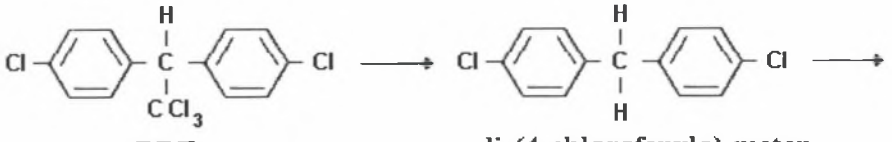
### 2.1. Metody unieszkodliwiania odpadowych środków ochrony roślin

Pestycydy jako odpady niebezpieczne unieszkodliwiać można metodami biologicznymi, fizycznymi, chemicznymi lub termicznymi.

***Metody biologiczne*** dotyczą odpadów pestycydowych o małej zawartości substancji biologicznie czynnych [134] i stosowane są przy ich unieszkodliwianiu w ściekach lub odciekach, ze składowisk zawierających środki ochrony roślin, oraz w skażonej glebie [75]. W procesach biodegradacji wykorzystuje się bakterie i grzyby niedoskonałe i procesy te przebiegają wolno. Specyficzne działanie mikroorganizmów [38], reakcje chemiczne i fotochemiczne powodują degradację pestycydu przebiegającą przez etapy: utleniania, redukcji i hydrolizy, w wyniku czego powstają metabolity związków wyjściowych. Mogą one być również substancjami toksycznymi, tak jak substancja wyjściowa [9, 98].

Przykładem jest utlenianie Parationu (dietylotiofosforanu 4-nitrofenylu) do Paraoksanu (dietylofosforanu 4-nitrofenylu) (1) lub DDT do di-(4-chlorofenylo)-metanu i kwasu chlorofenylooctowego (2).

Paration Paraoksan (2.1)




DDT di-(4-chlorofenylo)-metan

kwas 4-chlorofenylooctowy (2.2)

Unieszkodliwianie pestycydów może następować przez: stosowanie metod retencyjno-ewaporacyjnych [90], traktowanie enzymami ścieków zawierających pestycydy, wprowadzanie do skażonej gleby obcych bakterii z innych nieskażonych rejonów [68, 106] oraz kierowanie odcieków ze składowisk zawierających pestycydy do basenów, w których rozwinięte bakterie oczyszczają ścieki [86]. Mikroorganizmy glebowe stosowane do rozkładu środków ochrony roślin z grupą nitrową [30, 111] powodują rozerwanie pierścienia aromatycznego (usunięcie grupy nitrowej jest reakcją enzymatyczną), a mikroorganizmy zdolne do redukcji w środowisku wodnym powodują [89, 117] spadek stężenia nitrofenoli.

***Fizyczne metody unieszkodliwiania odpadów pestycydowych*** łączą się przeważnie **z *metodami chemicznymi.*** Zwykle procesom chemicznym towarzyszą fizyczne i dlatego procesy te omówione są wspólnie.

Najprostszą metodą stosowaną w ostatnim czasie do separacji substancji toksycznych jest ultrafiltracja [14, 53] z wykorzystaniem wodnych układów micelarnych [124]. Zdolność miceli do solubilizacji zależy od struktury i właściwości substancji solubilizowanej (trudno rozpuszczalnej) [58]. W procesie fizycznym wymienia się [45] proces prowadzony za pomocą promieniowania gamma jako metodę opatentowaną przez firmę Tabasarano. Inne odmiany fotodegradacji to działanie na odpady pestycydowe światłem UV z użyciem katalizatora w postaci ditlenku tytanu ($TiO_2$) [19], ozonu [57]. Naświetlanie UV powoduje fotoutlenianie pestycydu, a czas potrzebny do jego zniszczenia zależy od stężenia pestycydu i zastosowanego katalizatora. Inną metodą wykorzystywaną w procesie fizycznym jest zestalanie polegające na wymieszaniu odpadów pestycydowych (stanowią 2÷15% sumy komponentów) z cementem hydraulicznym i innymi dodatkami, a na zakończenie wprowadzeniu tlenku wapnia. Zestalone odpady przeznacza się do składowania.

Powstało wiele patentów dotyczących chemicznych metod unieszkodliwiania. Zastosowano proces odhalogenowania związków organicznych [87], odhalogenowanie związków chloroorganicznych z użyciem wodoru atomowego [88], odhalogenowanie przez reakcje z wodorotlenkami sodu, potasu, wapnia, magnezu, cynku, baru lub ołowiu [83]. Innym sposobem jest sulfonowanie lub chlorosulfonowanie [82]

w temperaturze 413÷493 K. Substancje chloroorganiczne rozkładano, według patentu Instytutu Franklina [85], glikolanami sodu lub potasu otrzymując bezchlorowe połączenia organiczne nadające się do bezpiecznego spalania. Utlenianie substancji biologicznie czynnych w glebie prowadzono chlorem [61], ozonem [20], nadsiarczanem lub nadwęglanem potasu [81], a w przypadku gleb alkalicznych stosowano buforowanie siarczanem lub kwaśnym węglanem sodu. Większość środków ochrony roślin fosforoorganicznych łatwo się utlenia ozonem do produktów o mniejszej toksyczności. Rozkładowi ulegają również pochodne mocznikowe i nitrofenolowe. Opracowano sposób odchlorowania związków organicznych metodą elektrochemiczną [80] z zastosowaniem rozpuszczalnika polarnego. Proces prowadzony jest w komorach elektrolitycznych i w efekcie powstają związki, które odchlorowują substancje chloroorganiczne.

Do grupy związków fosforoorganicznych zastosowano proces hydrolizy [51]; estry dinitrofenoli hydrolizują z utworzeniem wolnych nitrofenoli. Fenole, jako zanieczyszczenia najbardziej uciążliwe dla środowiska, wydzielić można z roztworów wodnych przy użyciu membran ciekłych [13, 47, 123].

Większość omawianych metod fizyczno-chemicznych stosowana jest do rozkładu odpadów pestycydowych o dużej koncentracji substancji biologicznie czynnej lub mocno skażonej gleby.

***Termiczne metody unieszkodliwiania odpadów pestycydowych*** opisano w literaturze [23, 45, 136] i przeprowadzono w kraju i za granicą szereg badań dotyczących tego sposobu przekształcania odpadów. W latach siedemdziesiatych zbudowano instalacje w skali półtechnicznej i technicznej, które wyposażone były w piece obrotowe lub komorowe oraz w układ mokrego oczyszczania spalin. Były i takie obiekty, które nie miały systemu oczyszczania spalin. Od tamtej pory, na przełomie wielu lat powstało szereg innych technologii i opracowano nowe metody termicznego unieszkodliwiania tej grupy odpadów. Do bezpośredniego spalania odpadów pestycydowych wykorzystuje się profesjonalne spalarnie odpadów niebezpiecznych – odpowiednie warunki termiczne zapewnia proces wypalania klinkieru w piecach obrotowych [7, 59, 60, 67, 113]. Wewnątrz pieca panują wysokie temperatury 1623÷1723 K; gazy przebywają w wysokich temperaturach 6÷10 s

i dzięki dużej turbulencji następuje całkowity ich rozkład i spalenie części palnych. Piece cementowe zapewniają trwałe i prawie całkowite włączenie popiołu w klinkier, a także oczyszczanie spalin w oparciu o metodę mokrą.

Kolejnym rozwiązaniem jest stosowanie pirolitycznej utylizacji [74, 103] w oparciu o proces dwustopniowy. Odpady w komorze pirolitycznej za pomocą zespołu grzejnego poddawane są obróbce termicznej w temperaturze 823÷973 K. Następuje rozpad związków organicznych na gaz pirolityczny i zwęgloną część stałą (wiążą się z nią substancje szkodliwe). Powstały gaz po przejściu przez sorbenty kierowany jest do strefy przegrzewania (panuje tam temperatura 973÷1123 K), a natępnie do zespołu palnika, gdzie ulega spaleniu. Spaliny są następnie rozrzedzane powietrzem i chłodzone do 423÷473 K. Po zakończeniu procesu i wychłodzeniu komory opróżnia się jej zawartość (koks popirolityczny powinien być spalony w spalarni odpadów niebezpiecznych). Do destrukcji odpadów w krótkim czasie i w wysokiej temperaturze stosuje się plazmową technologię unieszkodliwiania [39, 149]. Plazmę termiczną do utylizacji odpadów pestycydowych wytwarza się w urządzeniach zwanych plazmotronami. Służą one do stapiania odpadów w łuku elektrycznym z wykorzystaniem elektrod grafitowych. Temperatura, jaką się osiąga, dochodzi do 1973 K. Isnieje możliwość prowadzenia procesu w złożu odpadów (mogilniku) – wywiercenie otworu i wprowadzenie instalacji do otworu, przez który odprowadza się gazy odlotowe do komory spalania oraz do systemu oczyszczania gazów. Technologia plazmowa stosowana jest do unieszkodliwiania odpadów przez najbogatsze i najbardziej rozwinięte kraje.

***Inne, niż spalanie, technologie niszczenia odpadów pestycydowych*** opracowano w krajach wysoko rozwiniętych. Organizacja Narodów Zjednoczonych ds. Wyżywienia i Rolnictwa (FAO) proponuje [130] technologię utleniania w stopionych solach. Stosuje się w niej podłoże ze stopionej soli alkalicznej (węglanu sodu), które utlenia substancje organiczne w temperaturze 1173÷1273 K i zatrzymuje w podłożu soli. Do rozkładu niewielkich ilości pestycydów opracowano [15] instalację zapewniającą rozkład gamma-HCH (γ-1,2,3,4,5,6-sześciochlorocykloheksan), HCP i PCNP w temperaturze 773 K. Opracowano [26] proces technologiczny opierający się na reakcji termochemicznej zachodzącej w fazie gazowej między wodorem

a chlorowcopochodnymi związkami organicznymi. Silnie stężone mieszanki pestycydów są zamieniane na metan. Reakcja zachodzi w atmosferze redukującej, pozbawionej tlenu i uważa się możliwość powstawania dioksyn i furanów za wyeliminowaną.

W procesie solwatowanych elektronów [107] używa się zasad lub metali alkalicznych rozpuszczonych w amoniaku, niektórych aminach lub eterach (powstaje roztwór zawierający swobodne elektrony i kationy metali). Chlor i inne halogeny są odrywane selektywnie od halogenów organicznych przez swobodne elektrony i przechwytywane przez kationy metali (powstają w rezultacie sole, np. $CaCl_2$).

Efektywność niszczenia chloroorganicznych pestycydów, takich jak DDT, Dieldryna (1,2,3,4,10,10-heksachloro-6,7-epoksy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-oktahydro-egzo-1,4-endo-5,8-dimetanonaftalen), 2,4-D (kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy) i 2,4,5-T (kwas 2,4,5-trichlorofenoksyoctowy), wynosi 100%. W przypadku innych – Karbaryl (n-metylo-karbaminian-1-naftylu), Parakwat (chlorek 1,1'-dimetylo-4,4'-bipirydyniowy), PMA (parametoksyamfetamina) i Zineb (etyleno-1,2-bisditiokarbaminian cynku) osiągnięto 80% efektywność niszczenia.

Utlenianie w wodzie nadkrytycznej jest technologią wysokotemperaturową i wysokociśnieniową, która wykorzystuje do niszczenia odpadów niebezpiecznych właściwości wody nadkrytycznej [126]; gazy (również tlen) oraz substancje organiczne są całkowicie rozpuszczalne. Podstawowa struktura organiczna zostaje zmieniona w ditlenek węgla i wodę, atomy chloru pochodzące z chlorowcopochodnych związków organicznych stają się jonami chloru, organiczne związki azotu stają się amonami, związki siarki siarczanami, a fosforu fosforanami. Technologia ta stosowana jest do substancji chemicznych stosowanych w rolnictwie, materiałów wybuchowych, ścieków pestycydowych.

Jak wynika z przeprowadzonego przeglądu literatury, opracowano [64] szereg tradycyjnych metod unieszkodliwiania odpadów pestycydowych, a w obecnych czasach nastąpił rozwój metod nowoczesnych, które zawierają urządzenia mobilne ułatwiające pracę w terenie (w warunkach składowania takich odpadów). W wiekszości przypadków technologie nowoczesne są wyspecjalizowane i drogie. Nie wszystkie dane zawierają informacje na temat emisji, sposobów oczyszczania

produktów gazowych [48, 49]. Mimo licznych prac nie wszystkie technologie są uniwersalne i w przypadku pestycydów nie mogą być powszechnie użyte (proponuje się je do określonych grup związków).

### 2.2. Analityczne oznaczanie środków ochrony roślin i ich pozostałości

J.C. Barbera ze współpracownikami [6] przedstawił pracę nad oznaczaniem pozostałości pestycydów chloroorganicznych, Dicofolu (1,1-bis(p-chlorofenyl)-2,2,2-trichloroetanolu), Fensonu (benzenosulfonianu p-chlorofenylu) i Tetradifonu (sulfonianu 4-chlorofenylo-2,4,5-trichlorofenylu) w rybach i wodach naturalnych podmokłych terenów leżących obok akwenów śródlądowych. Autorzy ekstrahowali pestycydy z wody heksanem zawierającym 15% eteru dietylowego. Ekstrakt oczyszczano stężonym kwasem siarkowym. Do analizy wykorzystywano warstwę heksanową. Z organizmów zwierzęcych pestycydy ekstrahowano również heksanem, a zanieczyszczenia usuwano też kwasem siarkowym. Analizowano warstwę heksanową. W analizie korzystano z chromatografu gazowego firmy Perkin-Elmer z detektorem wychwytu elektronów. Rozdział składników przeprowadzono w kolumnie szklanej długości 2 m i średnicy 6,35 mm, wypełnionej nośnikiem Chromosorb W-HP o uziarnieniu 80÷100 mesh (0,175÷0,147 mm), impregnowanym w ilości 1,5% fazą OV-17, będącą polisiloksanem zawierającym 50% ugrupowań fenylowych i 50% grup metylowych oraz w ilości 1,95% fazą QF-1, będącą polisiloksanem zawierającym 50% ugrupowań trifluoropropylowych i 50% grup metylowych. Temperatura dozownika wynosiła 523 K, detektora 573 K, a kolumny 483 K. Prędkość przepływu gazu nośnego, azotu, wynosiła 25 ml/min. Oznaczenia ilościowe wykonywano metodą kalibracji. Autorzy stwierdzili, że badane wody zawierały łącznie pestycydów oznaczonych od 119 do 221 ng/l, a organizmy zwierzęce od 194 do 398 ng/g masy ciała oddzielnie każdego z trzech oznaczanych składników.

G. Yip i S.F. Howard [148] opracowali procedurę ekstrakcji, oczyszczania i metodę oznaczania za pomocą chromatografii gazowej pestycydów dinitrofenolowych w płodach roślinnych i owocach, jak w groszku, jabłkach, pomarańczach. Równocześnie, w jednej analizie, można oznaczać 4,6–dinitro-2-

metylofenol (DNOC), 4,6–dinitro-2-sec-butylofenol (DNBP), 4,6-dinitro-2-sec-pentylofenol (DNAP) i 4,6–dinitro-2-cykloheksylofenol (DNOCHP). Pestycydy ekstrahuje się z próbki chloroformem. Z ekstraktu usuwa się składniki roślinne pochodzące z płodów dodając stężony kwas siarkowy oraz adsorbując je na celicie i florisilu. Następnie pestycydy przeprowadza się w etery metylowe dodając roztwór diazometanu w eterze dietylowym.

W analizie korzystano z chromatografu gazowego firmy Barber-Colman z detektorem wychwytu elektronów. Rozdział przeprowadzano w kolumnie o długości 2 m i średnicy wewnętrznej 4 mm, wypełnionej nośnikiem Anakrom ABS o uziarnieniu 80÷100 mesh (0,175÷0,147 mm), pokrytym w ilości 10% olejem silikonowym DC 200, będącym polisiloksanem metylowym. Temperatura dozownika wynosiła 498 K, detektora 478 K, a kolumny 458 K. Prędkość przepływu gazu nośnego, azotu, wynosiła 120 ml/min. Oznaczenia ilościowe wykonano metodą kalibracji. Autorzy pokazali chromatogram obrazujący możliwość oznaczania 0,1 ppm DNOC oraz 0,2 ppm DNBP, DNAP i DNOCHP.

J. Askew i współpracownicy [4] przedstawili metodę oznaczania pestycydów fosforoorganicznych: Chlorfenwinfosu (fosforanu 2-chloro-1-(2,4-dichlorofenylo-winylo-dietylu)) i Parathionu (dietylotiofosforanu 4-nitrofenylu) w artykułach spożywczych, takich jak warzywa, mięso, ryby. Z rozdrobnionej próby pestycydy ekstrahuje się acetonem, następnie z acetonu chloroformem. Pozostałość po odparowaniu chloroformu rozpuszcza się w metanolu, dodaje się wodny roztwór wodorotlenku sodu i w 343 K hydrolizuje pestycydy. Hydrolizat ekstrahuje się chloroformem, odparowuje, rozpuszcza w eterze dietylowym z dodatkiem metanolu i metyluje diazometanem blokując grupy hydroksylowe. Powstałe związki jako etery metylowe ułatwiają rozdział chromatograficzny.

W analizie korzystano z chromatografu firmy Varian z detektorem termojonowym selektywnym na fosfor. Rozdział przeprowadzono w kolumnie szklanej o długości 1,5 m i średnicy zewnętrznej 3 mm wypełnionej nośnikiem Chromosorb G o uziarnieniu 80÷100 mesh (0,175÷0,147 mm), pokrytym w ilości 4% fazą ciekłą Versamid 900. Temperatura dozownika wynosiła 433 K, a kolumny 393 K. Szybkość

przepływu gazu nośnego, azotu, wynosiła 25 ml/min. Oznaczenia ilościowe przeprowadzono metodą kalibracji.

B. Kostowska [50] ze współpracownikami przedstawiła metodę oznaczania Benazoliny (kwasu 4-chloro-2,3-dihydro-2-oksobenzotiazol-3-ylooctowego) w glebie i w materiale roślinnym. Próbkę gleby, rośliny lub ziarna po oczyszczeniu i rozdrobnieniu miksuje się z 65% wodnym roztworem acetonitrylu. Otrzymany ekstrakt po przesączeniu przenosi się do rozdzielacza, dodaje 1% roztwór kwaśnego węglanu sodu, przeprowadzając tym samym Benazolinę w sól i oczyszcza przez ekstrakcję chloroformem. Warstwę chloroformową odrzuca się. Następnie fazę wodną zakwasza się roztworem kwasu solnego i wtedy składniki aktywne ekstrahuje się chloroformem. W ekstrakcie znajduje się Benazolina, którą metyluje się diazometanem. Zmetylowany ekstrakt oczyszcza się w kolumnie z warstwą tlenku glinu. Substancję aktywną wymywa się z kolumny roztworem eteru dietylowego w heksanie i poddaje analizie chromatografii gazowej.

W oznaczeniach korzystano z chromatografu gazowego firmy Varian z detektorem wychwytu elektronów. Rozdział chromatograficzny przeprowadzono w kolumnie o długości 2 m i średnicy 3 mm wypełnionej nośnikiem Gas Chrom Q 80÷100 mesh (0,175÷0,147 mm) i pokrytym fazą XE 60 (polisiloksan zawierający 25% ugrupowań cyjanoetylowych i 75% grup metylowych) w ilości 5% i fazą OV 101 (polisiloksan metylowy) w ilości 10%. Temperatura dozownika wynosiła 463 K, detektora 523 K, a kolumny 463 K. Prędkość przepływu gazu nośnego, argonu, wynosiła 50 ml/min. W oznaczeniach ilościowych stosowano metodę kalibracji. Wykrywalność wynosiła 0,002 mg/kg.

M. Horiba [40] opracował metodę oznaczania za pomocą chromatografii gazowej Fenitrotionu (tiofosforanu O,O-dimetylo-O-(3-metylo-4-nitrofenylu)), Malationu (ditiofosforan S-1,2-bis(etoksykarbonylo)etylo-O,O-di-metylu), Tololofosometylu (O-2,6-dichloro-4-metylofenyl O,O-di-metylotio-fosforu), Fenosforiny (2-siarczek 2-metoksy-4H-1,3,2-benzodioksan fosforu), Butamifosu (O-etyl O-5-metyl-2-nitrofenyl-sec-butylutiofosforamid) oraz Cyjanofosu (O-4-cjanofenyl O,O-dimetylotiofosforu) w materiałach technicznych i w preparatach. Autor przebadał termiczne warunki rozdziału chromatograficznego i rozdział w kolumnach z kilkunastoma

wypełnieniami. Przedstawił analizę przy użyciu chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Rozdział przeprowadzał w kolumnie szklanej o długości 1 m i średnicy wewnętrznej 3 mm wypełnionej nośnikiem Chromosorbem W-AW-DMCS o uziarnieniu 60÷80 mesh (0,246÷0,175 mm), pokrytym w ilości 3% fazą PPE-6R (glikol polipropylenowy). Temperatura dozownika i detektora wynosiła 493 K. Temperatura kolumny w przypadku oznaczania Fenitrotionu względem Fluorantenu jako wzorca wewnętrznego wynosiła 453 K, a w przypadku rozdziału równocześnie kilku związków organiczno-fosforowych była programowana od 423 K do 493 K. Gazem nośnym był azot o prędkości przepływu 50 ml/min. Autor dobrał wzorce wewnętrzne do oznaczania ilościowego pestycydów wymienionych na wstępie.

A. Cassista i V.N. Mallet [18] opracowali metodę oznaczania w wodach środowiskowych za pomocą chromatografii gazowej równocześnie Fenitrotionu (tiofosforanu O,O-dimetylo-O-(3-metylo-4-nitrofenylu)), Aminokarbu (N-metylo-węglanu 4-dimetylamino-3-metylfenol) i ich odpowiednich produktów hydrolizy. Tymi produktami hydrolizy są fenole. Autorzy nie przedstawili sposobu pobierania próbek wody środowiskowej. Fenole znajdujące się w próbce przeprowadzano bezpośrednio w pochodne estrowe. Do próbki wodnej, w której znajdowały się te cztery związki, dodawano stały kwaśny węglan sodowy, a następnie bezwodnik octowy, przeprowadzając fenole w octany. Składniki ekstrahowano z próbki chlorkiem metylenu.

Po osuszeniu siarczanem sodu, odparowaniu i doprowadzeniu do określonej objętości w ekstrakcie oznaczano zawartość składników metodą kalibracji. Korzystano z chromatografu firmy Tracor z detektorem termojonowym selektywnym, czułym na azot i fosfor. Rozdział przeprowadzano w kolumnie o długości 1,2 m i średnicy wewnętrznej 4 mm wypełnionej nośnikiem Chromosorb W-AW-DMCS o uziarnieniu 60÷80 mesh (0,246÷0,175 mm) pokrytym w ilości 3% fazą OV-17, będącą polisiloksanem zawierającym 50% ugrupowań fenylowych i 50% grup metylowych. Temperatura dozownika wynosiła 503 K, detektora 513 K, a kolumny 458 K. Gazem nośnym był hel o prędkości przepływu 40 ml/min.

B.C. Verma i współpracownicy [132] przedstawili spektrofotometryczną metodę oznaczania Thiuramu (disiarczku-bis-dimetylotiokarbamylu) w ziarnach zbóż. Do tworzenia barwnego związku z Thiuramem zastosowano nadchloran tetra-acetonitrylomiedzi(I) ($CuClO_4 \cdot 4CH_3CN$) w roztworze acetonitrylowym. Odczynnik tworzy bezbarwny roztwór w acetonitrylu, który jest niezwykle stabilny. Jon Cu(I) jest stabilizowany przez tworzenie się wiązań koordynacyjnych z acetonitrylem.

Pozostałość Thiuramu ekstrahuje się z ziaren zbóż, jak np. z ryżu lub pszenicy, chloroformem. Ekstrakt ten może być bezpośrednio poddany reakcji z roztworem odczynnika, ponieważ chloroform i acetonitryl łatwo się mieszają. Natychmiast po zmieszaniu powstaje żółte zabarwienie, którego maksimum absorpcji znajduje się przy 420 nm. Utworzony w analizie barwny kompleks Thiuramu z odczynnikiem jest trwały co najmniej 48 godzin. Oznaczenie przeprowadza się przez pomiar absorbancji przy 420 nm i odczytanie zawartości z krzywej wzorcowej.

K. Ramsteiner i współpracownicy [97] przedstawili możliwość oznaczania pozostałości herbicydów w ziarnach płodów rolnych, w owocach, w wodzie i w glebie za pomocą chromatografii gazowej. Autorzy wymienili 12 herbicydów triazynowych oznaczanych tą metodą. Związki aktywne ekstrahuje się z próbek metanolem. Ekstrakt oczyszcza się w kolumnie z tlenkiem glinu przemywając układ heksanem. Wyciek heksanowy poddaje się analizie chromatograficznej.

W analizach korzystano z chromatografu gazowego Aerograph wyposażonego w następujące detektory: detektor termojonowy z wkładką alkaliczną specyficzny dla związków triazynowych, detektor kulometryczny specyficzny dla chlorotriazyn, detektor fotometryczny specyficzny dla metylotiotriazyn i detektor przewodności elektrolitycznej specyficzny dla wszystkich triazyn.

Rozdział przeprowadzano w kolumnie szklanej o długości 1 m i średnicy wewnętrznej 2 mm wypełnionej nośnikiem Chromosorb G o uziarnieniu 80÷100 mesh (0,175÷0,147 mm) pokrytym w ilości 3% fazą Carbowax 20M (glikol polioksy-etylenowy). Temperatura dozownika, detektora i kolumny wynosiła około 473 K, różniąc się nieco w zależności od typu użytego detektora. Oznaczenia ilościowe wykonano metodą kalibracji. Wyniki mieściły się w zakresie 0,02÷0,5 ppm.

R.T. Murphy i współpracownicy [69] testowali metodę oznaczania Atrazyny (2-chloro-4-etyloamino-6-izopropyloamino-1,3,5-triazyny) w preparatach proszków zawiesinowych za pomocą chromatografii gazowej. Preparaty zawierały około 80% składnika aktywnego.

Do odważki badanej próbki wprowadzano chloroformowy roztwór odważki Dieldryny (1,2,3,4,10,10-heksachloro-1,4,4a,5,6,7,8,8a-oktahydro-6,7-epoksy-1,4:5,8-dimetanonaftalenu). Mieszaninę wytrząsano, odwirowywano, a roztwór analizowano. Korzystano z chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Rozdział przeprowadzano w kolumnie szklanej o długości 1,8 m i średnicy wewnętrznej 4 mm wypełnionej nośnikiem Gas-Chrom Q o uziarnieniu 80÷100 mesh (0,175÷0,147 mm), pokrytym w ilości 3% fazą ciekłą Carbowax 20M (glikol polioksyetylenowy). Temperatura dozownika i detektora wynosiła 513 K, a kolumny 473 K. Gazem nośnym był azot lub hel o prędkości przepływu 40 ml/min.

Zawartość Atrazyny oznaczano względem Dieldryny jako wzorca wewnętrznego.

Wymienieni wyżej autorzy zastosowali swoją metodę do oznaczania w preparatach proszków zawiesinowych również Prometryny (2,4-bis(izopropyloamino)-6-metylo-tio-1,3,5-triazyny) [70]. Produkty zawierały około 80% składnika aktywnego. Do odważki próbki wprowadzono chloroformowy roztwór odważki Dieldryny. Mieszaninę wytrząsano, odwirowywano, a roztwór analizowano. Chromatograf gazowy i jego wyposażenie oraz warunki analizy były takie same jak w poprzedniej pracy [69]. Prometrynę oznaczano również metodą wzorca wewnętrznego, którym była Dieldryna.

G. Maniara i S.J. Pietr [56] przedstawili metodę oznaczania pozostałości Pyrazonu (5-amino-4-chloro-2-fenylopirydazyn-3(2H)-onu) i Lenacylu (3-cykloheksylo-6,7-dihydro-1H-cyklopentapirymidyno-2,4-dionu) w glebie i w wodnym środowisku kultur bakteryjnych za pomocą chromatografii gazowej. Badania analityczne przeprowadzono na spreparowanych próbkach modelowych. Do wytypowanej gleby wzbogaconej mikroflorą i do wodnego środowiska bakterii występujących w glebie dodawano od 50 do 200 ppm Lenacylu i Pyrazonu traktując je jako pozostałości. Pozostałości te ekstrahowano z gleby chloroformem, a ze środowiska wodnego chloroformem i octanem etylu. Ekstrakty suszono siarczanem magnezu,

odparowywano, rozpuszczano w określonej objętości chloroformu i analizowano. Korzystano z chromatografu gazowego firmy Veb Chromatron z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym. Rozdział przeprowadzano w kolumnie ze stali nierdzewnej o długości 1 m i średnicy wewnętrznej 3 mm wypełnionej nośnikiem Gas-Chrom Q o uziarnieniu 80÷100 mesh (0,175÷0,147 mm) pokrytym w ilości 3% fazą SE-30 (polisiloksan metylowy) i w ilości 6% fazą OV-210 (polisiloksan zawierający 50% ugrupowań trifluoropropylowych i 50% grup metylowych). Temperatura dozownika, detektora i kolumny wynosiła odpowiednio 568 K, 583 K i 503 K. Gazem nośnym był azot o prędkości przepływu 80 ml/min. Oznaczenia ilościowe wykonywano metodą kalibracji.

W.H. Gutenmann i D.J. Lisk [36] opracowali metodę oznaczania pozostałości Bromacylu (5-bromo-3-sec-butyl-6-metylomocznika) i Terbacylu (3-tert-butylo-5-chloro-6-metylo-mocznika) w glebie i roślinach uprawnych za pomocą chromatografii gazowej. Analizowaną próbkę mieszano dokładnie z octanem etylu. Mieszaninę filtrowano przez sączek. Roztwór częściowo odparowywano, a następnie uzupełniano do określonej objętości. Znaną część roztworu poddawano destylacji. Wraz z rozpuszczalnikiem, octanem etylu, destyluje Bromacyl i Terbacyl. Otrzymany roztwór częściowo odparowywano do określonej objętości i poddawano analizie. Korzystano z chromatografu gazowego firmy Barber-Colman z detektorem wychwytu elektronów. Rozdział przeprowadzano w szklanej kolumnie o długości 0,6 m i średnicy wewnętrznej 4 mm wypełnionej nośnikiem Gas-Chrom Q o uziarnieniu 80÷100 mesh (0,175÷0,147 mm) pokrytym w ilości 10% fazą Ucon Polar (glikol polietylenowo-polipropylenowy). Temperatura dozownika, detektora i kolumny wynosiła odpowiednio 528 K, 513 K i 473 K. Gazem nośnym był azot o prędkości przepływu 80 ml/min.

Oznaczenia ilościowe wykonywano metodą kalibracji po wykreśleniu krzywych z danych otrzymanych z chromatogramów roztworów substancji wzorcowych.

Z przeglądu metod analitycznego oznaczania zawartości pestycydów w różnych materiałach (woda, gleba, rośliny, ziarna, owoce, tkanka zwierzęca) wynika, że sposób postępowania sprowadza się do wyizolowania pestycydu za pomocą ekstrakcji odpowiednimi rozpuszczalnikami, następnie oczyszczenia otrzymanego ekstraktu

i jego standaryzacji oraz oznaczenia. Najczęściej stosową metodą oznaczania jest metoda chromatografii gazowej, a dla związków, które ulegają rozkładowi w temperaturze pracy kolumny chromatografii gazowej, metoda chromatografii cieczowej. Stosowana jest również metoda pomocnicza - chromatografia cienkowarstwowa.

## 3. CEL PRACY

Jak wynika z przeprowadzonych rozważań na temat unieszkodliwiania środków ochrony roślin, w latach 80. podejmowano próby ich niszczenia przez spalanie. Problemem były wówczas nieudane szarże produkcyjne lub przeterminowane środki ochrony roślin, które przekroczyły dopuszczalny okres magazynowania i nie nadawały się już do zastosowania. Sprawa nieszczelności mogilników spowodowała, że w obecnych czasach zagadnienie to odżyło. Mimo licznych prac podejmowanych w celu znalezienia skutecznej metody unieszkodliwiania różnych środków ochrony roślin nie udało się znaleźć metody uniwersalnej i charakteryzującej się maksymalną skutecznością. Dla większości badanych środków ochrony roślin skuteczne są metody spalania. Istnieje jednak pewna grupa związków – zawierająca ugrupowania $NO_2$ (przedstawicielem jest DNOC - 4,6–dinitro-2-metylofenol), dla której metoda spalania jest niewskazana. Jeżeli związek zawiera dwie grupy nitrowe, posiada właściwości wybuchowe i po wysuszeniu zwiększa się niebezpieczeństwo wybuchu. Uznano, że ta grupa związków jest szczególnie predysponowana do unieszkodliwiania przez detonacyjne spalanie.

**Celem tej pracy było opracowanie metody skutecznego rozkładu związków biologicznie czynnych.**

**Przyjęta metoda rozkładu to detonacyjne spalanie.**

Przeanalizowano dwa warianty:

1. Rozkład związku biologicznie czynnego następuje za pomocą ciepła wydzielanego w procesie detonacji homogenicznego materiału wybuchowego (blok ołowiany),
2. Rozkład związku biologicznie czynnego następuje za pomocą ciepła wydzielonego w procesie detonacji heterogenicznego materiału wybuchowego, w którym jednym ze składników ulegających utlenieniu jest związek biologicznie czynny.

Zrealizowanie celu pracy wymagało wytypowania odpowiedniej aparatury, dobrania składów materiałów wybuchowych do przeprowadzenia prób w warunkach nietypowych oraz wytypowania metody analizy do oznaczania ilości śladowych substancji biologicznie czynnej.

Zakres pracy obejmował:

- przeprowadzenie prób wstępnych dla sprawdzenia skuteczności rozkładu wytypowanych środków ochrony roślin materiałem wybuchowym w bloku ołowianym,
- przeprowadzenie rozkładu metodą detonacyjnego spalania w komorze wybuchowej w osłonie piasku,
- projektowanie składu materiału wybuchowego i wykonanie obliczeń jego parametrów użytkowych,
- przeprowadzenie rozkładu wybranych środków ochrony roślin metodą detonacyjnego spalania w glebie,
- przeprowadzenie rozkładu wybranych środków ochrony roślin (DNOC, Roztoczolu exstra płynnego 8, Enolofosu 500 EC, Sadoplonu 75 WP i Diuronu koncentratu) w skale,
- oznaczenie skuteczności rozkładu za pomocą analizy chromatograficznej gazowej i cieczowej oraz testów biologicznych.

Wyniki analizy chromatograficznej prowadzonej każdorazowo po kolejnych etapach badań dawały podstawy do podejmowania kolejnych działań w celu ustalenia ilości stosowanego materiału wybuchowego dla praktycznego sposobu przeprowadzenia eksperymentu.

# 4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

## 4.1. Rozkład środków ochrony roślin w bloku ołowianym

Badania, mające na celu sprawdzenie możliwości rozkładu środków ochrony roślin w warunkach wytworzenia wysokiej temperatury i wysokiego ciśnienia w krótkim czasie, przeprowadzono za pomocą materiałów wybuchowych (metodą detonacji). Ciśnienie i temperatura w tych procesach są wielkościami ekstremalnymi.

Blok ołowiany służy do sprawdzenia skuteczności (zwanej siłą działania) materiału wybuchowego [91]. Skutecznością materiału wybuchowego nazywa się jego zdolność do niszczenia ośrodka, w którym wybucha; zależy ona od objętości gazów i prędkości wydzielania energii w reakcji rozkładu. Materiał wybuchowy różni się od zwykłych materiałów palnych nie zdolnością wytwarzania ciepła, lecz właśnie prędkością wydzielania ciepła. Z próby w bloku ołowianym wynika, że tym więcej energii zużywa się na wydęcie bloku (jest to odkształcenie, które powstaje po zdetonowaniu materiału wybuchowego), im większą prędkość detonacji ma materiał wybuchowy.

### 4.1.1. Wytypowanie do badań środków ochrony roślin i materiałów wybuchowych

Do badań rozkładu środków ochrony roślin metodą detonacyjnego rozkładu wytypowano 4 pestycydy [139]. Były to:

***Herbicyd:*** 1. Diuron koncentrat (N'-(3,4-dichlorofenylo)-N,N-dimetylomocznik) (IV klasa toksyczności),

***Akarycydy i insektycydy*:**

2. Roztoczol extra pł. 8 (sulfon 4-chlorofenylo-2,4,5-trichlorofenylowy) (IV klasa toksyczności) i
3. Enolofos 500 EC (fosforan 2-chloro-1-(2,4-dichlorofenylowinylo-dietylu) (I klasa toksyczności) oraz

***Fungicyd i repelent*:**

4. Sadoplon 75 WP (disiarczek-bis(dimetylotiokarbamylu)) (IV klasa toksyczności).

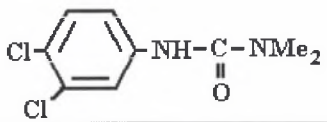
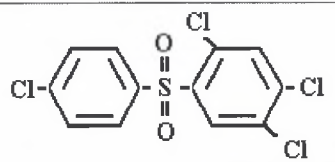
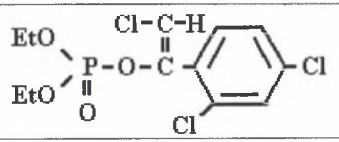
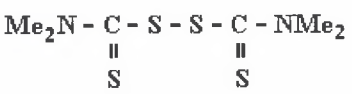
Nazwy handlowe [125], nazwę substancji biologicznie czynnej, numer [CAS] oraz wzory chemiczne przedstawiono w tab. 1.

Przy doborze pestycydów kierowano się postacią fizyczną preparatu handlowego. Wytypowano dwa preparaty w formie stałej, tj. Diuron koncentrat i Sadoplon 75 WP oraz dwa preparaty ciekłe: Roztoczol extra płynny 8 i Enolofos 500 EC. Preparaty ciekłe w celu zagęszczenia wymieszano z substancją inertną – talkiem. Zadaniem talku było również przyjęcie, ewentualnie nie rozłożonej, części pestycydu.

Do niektórych próbek wprowadzono talk jako składnik inertny (nośnik) celem wybrania resztek po detonacji. Zastosowano trzy serie: I - mieszanina środka ochrony roślin z talkiem (rozkład przy użyciu trotylu), II - mieszanina środka ochrony roślin z talkiem i saletrą amonową porowatą [131] (rozkład przy użyciu trotylu), III - mieszanina środka ochrony roślin z talkiem i saletrą amonową (rozkład przy użyciu pentrytu).

Tabela 1

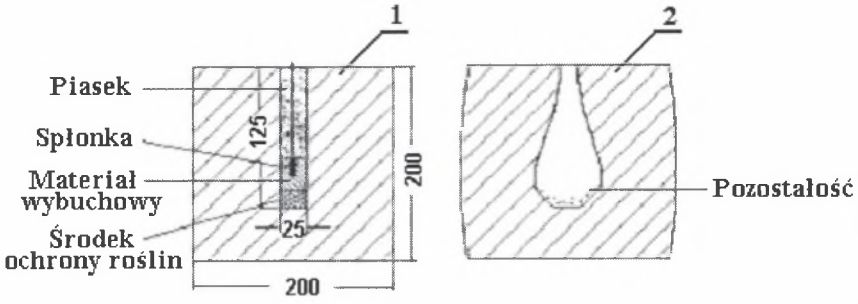
Charakterystyka pestycydów stosowanych w doświadczeniach

| Symbol próbki | Nazwa preparatu | | Budowa chemiczna | Sbcz |
|---|---|---|---|---|
| | zwyczajowa | handlowa | | |
| 1 | Diuron koncentrat<br>$C_9H_{10}Cl_2N_2O$<br>[330-54-1] | Karmex Diurex, Di-on, Vonduron, Diater, Unidron, Dynex, Cekiuron, Crisuron, Decimax, Ronex, Marmer |  | Diuron |
| 2 | Roztoczol extra pł. 8<br>$C_{12}H_6Cl_4O_2S$<br>[116-29-0] | Tedion V 18 |  | Tetradifon |
| 3 | Enolofos 500 EC<br>$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$<br>[470-90-6] | Birlane, Supona, SD 7859, Sapecron, Steladone, CGA 26351, Apachlor, Haptarax, Haptasol, Vinylphate |  | Chlorfenwinfos |
| 4 | Sadoplon 75 WP<br>$C_6H_{12}N_2S_4$<br>[137-26-8] | Fernide, Nomersan, Pomarsol Thianosan, Aapirol, Tripomol, Tetrapom, Spotrete, Vancide TM, Hexathir, Polyram Ultra, Thiotox, Thiramad, Cunitex, Thirasan, Tirampa, Trametan, Tuads |  | Thiuram |

### 4.1.2. Przeprowadzenie rozkładu środków ochrony roślin materiałami wybuchowymi

Do sprawdzenia skuteczności rozkładu środków ochrony roślin zaadaptowano metodę „Oznaczania zdolności wykonania pracy w bloku ołowianym" polegającą na wybuchu 10-gramowej próbki materiału wybuchowego. Do bloku ołowianego (rys.4) [91] wprowadzano przygotowane (odważone i wymieszane w odpowiednich proporcjach z materiałem wybuchowym oraz nośnikiem) próbki zawinięte w folię cynową grubości 0,015 mm i zaopatrzone w spłonkę z lontem. Nabój przysypywano miałkim piaskiem i otwór przykrywano dodatkowo płytką z ciężarkiem, po czym detonowano spłonką ZnT lub spłonką pentrytową. Po zdetonowaniu produkty wybuchu powodują nacisk na ścianki bloku i zwiększają w nim objętość otworu, który przybiera kształt gruszkowaty. Obliczona różnica objętości przed i po detonacji stanowi miarę skuteczności materiału wybuchowego.

W badaniach rozkładu środków ochrony roślin po wybuchu wybierano z otworu pozostałość do analizy i nie wykonywano pomiaru objętości odkształcenia.




*Rys. 4. Blok ołowiany [91]: 1 – przed detonacją, 2 – po detonacji*
*Fig. 4. Lead block [91]: 1 – before explosion, 2 – after explosion*

### 4.1.3. Skład próbek poddanych działaniu materiałów wybuchowych

Zastosowane w badaniach ilości środków ochrony roślin oraz rodzaj materiału wybuchowego zestawiono w tab. 2÷4.

Różne ilości użytego preparatu wynikają z jego gęstości nasypowej (nie zawsze możliwe było użycie 10 g). Enolofos 500 EC i Roztoczol extra pł.8 jako substancje ciekłe wymagały zagęszczenia (stosowano talk) i w takiej postaci mogły być używane.

Tabela 2

Skład próbek przeznaczonych do rozkładu trotylem

| Symbol próbki | Preparat | Ilość preparatu [g] | Ilość nośnika [g] |
|---|---|---|---|
| 1/I | Diuron konc. | 6,8 | - |
| 1/I a | Diuron konc | 8,0 | 2,0 |
| 2/I | Roztoczol extra pł. 8 | 7,5 | 2,5 |
| 3/I | Enolofos 500 EC | 10,0 | 2,2 |
| 4/I | Sadoplon 75 WP | 3,7 | - |
| 4/I a | Sadoplon 75 WP | 5,6 | 2,0 |

Tabela 3

Skład próbek przeznaczonych do rozkładu trotylem

| Symbol próbki | Preparat | Ilość preparatu [g] | Ilość nośnika [g] | Ilość saletry [g] |
|---|---|---|---|---|
| 1/II | Diuron konc. | 6,2 | - | 2,3 |
| 1/II a | Diuron konc. | 1,0 | 0,21 | 9,0 |
| 2/II | Roztoczol extra pł. 8 | 7,5 | 5,0 | 2,3 |
| 2/II a | Roztoczol extra pł. 8 | 0,6 | 0,3 | 9,4 |
| 3/II | Enolofos 500 EC | 5,0 | 9,0 | 2,3 |
| 3/II a | Enolofos 500 EC | 0,6 | 0,27 | 9,4 |
| 4/II | Sadoplon 75 WP | 3,65 | - | 2,3 |
| 4/II a | Sadoplon 75 WP | 1,0 | 0,22 | 9,0 |

Ilości preparatu wynikają z uwagi jak przy I serii pomiarowej. Saletrę amonową używano do wytworzenia z preparatem (środkiem ochrony roślin) materiału wybuchowego typu ANFO (Saletrol) [42, 84, 147]. Używa się wówczas 90% saletry amonowej i 10% substancji dodatkowej (jeśli jest to ciało stałe) lub 94% saletry i 6% substancji dodatkowej (jeśli jest to ciecz).

Tabela 4

Skład próbek przeznaczonych do rozkładu pentrytem

| Symbol próbki | Preparat | Ilość preparatu [g] | Ilość nośnika [g] | Ilość saletry [g] |
|---|---|---|---|---|
| 1/III | Diuron konc. | 8,0 | 2,0 | - |
| 1/III a | Diuron konc. | 6,2 | - | 2,3 |
| 2/III | Roztoczol extra pł. 8 | 5,0 | 10,0 | - |
| 2/III a | Roztoczol extra pł. 8 | 7,5 | 12,5 | 2,3 |
| 3/III | Enolofos 500 EC | 5,0 | 7,0 | - |
| 3/III a | Enolofos 500 EC | 5,6 | 9,0 | 2,3 |
| 4/III | Sadoplon 75 WP | 8,0 | 2,0 | - |
| 4/III a | Sadoplon 75 WP | 3,6 | - | 2,3 |

#### 4.1.4. Ekstrakcja pozostałości środków ochrony roślin po detonacji

Pozostałość zebraną z bloku ważono, zalewano dwiema porcjami po 50 $cm^3$ acetonu i prowadzono ekstrakcję w łaźni ultradźwiękowej [3, 143]. Ekstrakty przesączano, odparowano do sucha w wyparce próżniowej. Suchą pozostałość standaryzowano rozpuszczając ją w 10 $cm^3$ acetonu, jeśli próbka miała być analizowana metodą chromatografii gazowej (GC) lub identyfikowana metodą chromatografii gazowej z detektorem masowym (GC/MS). Próbki, które miały być analizowane metodą wysoko sprawnej chromatografii cieczowej, standaryzowano rozpuszczając je w 10 $cm^3$ acetonitrylu, a próbki analizowane za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC) rozpuszczano w 10 $cm^3$ chloroformu. Przygotowane próbki poddawano analizie na zawartość substancji biologicznie czynnej.

#### 4.1.5. Oznaczanie pozostałości w ekstraktach metodami chromatograficznymi

Do oznaczenia nie rozłożonych resztek Chlorfenwinfosu i Tetradifonu w ekstraktach pozostałości z bloku ołowianego zastosowano chromatografię gazową. Używano chromatografu gazowego firmy Varian model 3300 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Rozdział chromatograficzny przeprowadzano w kolumnie o długości 2 m i średnicy wewnętrznej 2 mm wypełnionej nośnikiem Gas-Chrom Q o uziarnieniu 80÷100 mesh (0,175÷0,147 mm), pokrytym w ilości 10% mieszaniną faz SE-30 (polisiloksan metylowy) i OV-210 (polisiloksan zawierający 50% ugrupowań trifluoropropylowych i 50% grup metylowych) w stosunku wagowym 4:6. Temperatura dozownika wynosiła 533 K, a detektora 573 K. Temperaturę kolumny utrzymywano w ciągu 3 min w 373 K, a następnie programowano z szybkością 10 K/min do 523 K. Identyfikację składników przeprowadzano na podstawie porównania czasów retencji substancji wzorcowych. Oznaczenia ilościowe wykonywano metodą kalibracji. Do chromatografu wprowadzano określone objętości roztworów wzorcowych o znanym stężeniu. Z uzyskanych danych wykreślono krzywe kalibracji zewnętrznej.

Ze standaryzowanych ekstraktów pozostałości pobierano mikrostrzykawką określoną objętość roztworu, wprowadzano do aparatu i wykonywano analizę.

Wielkość sygnału detektora dla oznaczanego składnika, przy uwzględnieniu objętości analizowanej próbki, przenoszono na krzywą kalibracji i odczytywano wynik.

Diuron oznaczano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Chromatograf cieczowy firmy Varian model 4000 wyposażony był w detektor do pomiaru absorpcji UV (pomiary wykonywano przy długości fali równej 248 nm). Analizy wykonywano w odwróconym układzie faz. Kolumna o długości 250 mm i średnicy wewnętrznej 4,6 mm wypełniona była Nucleosilem C 18, czyli żelem krzemionkowym z chemicznie związanym oktadodecylem. Polarną fazą ruchomą była mieszanina acetonitrylu i wody w stosunku 1:1. Szybkość przepływu fazy ruchomej wynosiła 1,2 ml/min przy ciśnieniu 13,1 Pa. Identyfikację Diuronu przeprowadzano na podstawie porównania czasu retencji substancji wzorcowej. Oznaczenia ilościowe wykonywano metodą kalibracji zewnętrznej. Krzywe wzorcowe wykreślono z pomiaru absorbancji Diuronu w roztworach o znanym stężeniu i wprowadzonych do aparatu w określonej objętości. Przy oznaczaniu pozostałości Diuronu w próbkach do chromatografu wprowadzano określoną objętość standaryzowanego ekstraktu i oznaczano absorbancję. Wynik odczytywano z krzywej kalibracji.

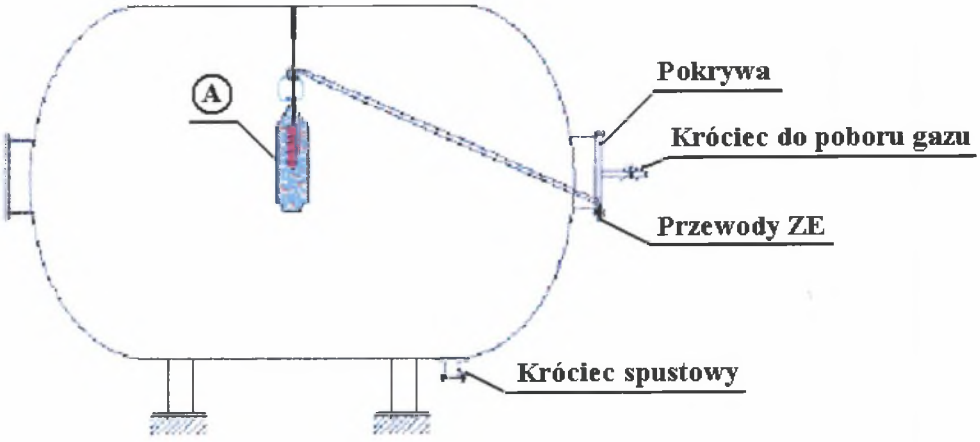
Thiuram oznaczano techniką chromatografii cienkowarstwowej. Płytki o wymiarach 200×200 mm pokryte były żelem krzemionkowym 60 $F_{254}$ z dodatkiem czynnika fluoryzującego. Płytki suszono w suszarce w 383 K przez 15 min. Fazą ruchomą była mieszanina heksanu, benzenu i acetonu w stosunku 4:1:1. Na płytkach zaznaczano miejsca startu i miejsce, do którego ma dojść czoło fazy ruchomej. Na linii startu nanoszono roztwory próbek i roztwory wzorców. Chromatogramy rozwijano techniką wstępującą.

Po rozwinięciu płytkę suszono i wywoływano chromatogram 10% molibdenianem amonu w 13% kwasie siarkowym. Określenie stężenia przeprowadzano porównawczo względem próbek wzorcowych na podstawie intensywności zabarwienia.

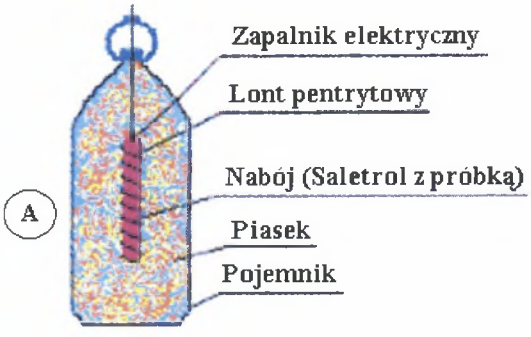
### 4.2. Detonacyjny rozkład środków ochrony roślin w komorze w osłonie piasku

Do badania gazowych produktów rozkładu środków ochrony roślin zastosowano komorę wybuchową o objętości 1,25 $m^3$. Komora zbudowana była (rys. 5) z poziomego walczaka zakończonego dwiema pokrywami.

a)




b)




*Rys. 5. Komora do rozkładu środków ochrony roślin w osłonie piasku (a), Poglądowy schemat pojemnika z nabojem (b)*
*Fig. 5. Chamber for decomposition of pesticides in sand cover (a), Pictorial diagram of container with charge (b)*

Średnica komory była równa jej długości i wynosiła 1220 mm. Jedna pokrywa przyspawana była bezpośrednio do walczaka, druga umocowana na 8 śrubach (rozmieszczonych symetrycznie) mogła być otwierana, umożliwiając swobodny dostęp do wnętrza komory. Szczelność połączenia pokrywy otwieranej zapewniała gumowa uszczelka umieszczona w kołnierzu komory. Na obwodzie walczaka (od góry) umieszczony był otwór, przez który wyprowadzano przewody zapalnika elektrycznego. Przewód wylotowy, odcinany zaworem kulowym, umożliwiał pobór produktów gazowych do oznaczeń. Próbki pestycydu naniesiono na materiał wybuchowy. Tak otrzymany m.w. nabojowano do osłonek papierowych o średnicy

50 mm. Nabój o masie 100 g uzbrajano w lont pentrytowy i zapalnik elektryczny (ZE) i umieszczano w plastikowym pojemniku wypełnionym piaskiem. Pojemnik zawieszano w komorze i po połączeniu obwodu strzałowego – odpalano ładunek.

#### 4.2.1. Środki ochrony roślin i materiały wybuchowe wytypowane do badań

Do badań rozkładu środków ochrony roślin metodą detonacyjnego rozkładu w komorze w osłonie piasku wytypowano 4 pestycydy [139]. Były to:

***Akarycydy i insektycydy*:**

2. Roztoczol extra pł. 8 (sulfon 4-chlorofenylo-2,4,5-trichlorofenylowy) (IV klasa toksyczności) i
3. Enolofos 500 EC (fosforan 2-chloro-1-(2,4-dichlorofenylowinylodi-etylu)) (I klasa toksyczności),

***Insektycyd*:** 5. Nexion EC 40 (tiofosforan O-(4-bromo-2,5-dichlorofenylo)-O,O-di-metylu) (IV klasa toksyczności), oraz

***Herbicyd, insektycyd, fungicyd i akarycyd*:**

6. DNOC 50 (4,6-dinitro-2-metylofenol) (I klasa toksyczności).

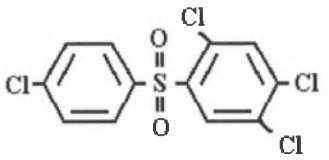
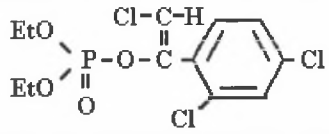
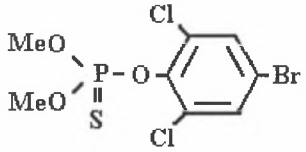
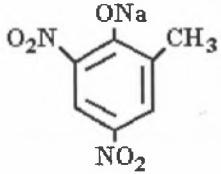
Nazwy handlowe [125], nazwę substancji biologicznie czynnej, numer [CAS] oraz wzory chemiczne przedstawiono w tab. 5.

Przy doborze pestycydów kierowano się chęcią sprawdzenia wpływu otoczenia reakcji detonacji na skuteczność rozkładu i dlatego wytypowano Roztoczol extra płynny 8 i Enolofos 500 EC, które w bloku ołowianym uzyskały wysoki stopień rozkładu. Wybrano również dwa kolejne pestycydy: Nexion EC 40, który zawierał w swojej budowie chlor, brom, fosfor i siarkę, oraz DNOC 50 zawierający dwie grupy nitrowe. Obydwa preparaty różnią się stabilnością (DNOC 50 jest związkiem o słabych właściwościach wybuchowych).

Do sprawdzenia skuteczności rozkładu odpadów pestycydowych w komorze wybuchowej zastosowano 100 g nabój materiału wybuchowego typu Saletrol (ANFO) zawierającego środek ochrony roślin.

Tabela 5

Charakterystyka pestycydów stosowanych w doświadczeniach

| Symbol próbki | Nazwa preparatu | | Budowa chemiczna | Sbcz |
|---|---|---|---|---|
| | zwyczajowa | handlowa | | |
| 2 | Roztoczol extra pł. 8<br>$C_{12}H_6Cl_4O_2S$<br>[116-29-0] | Tedion V 18 |  | Tetradifon |
| 3 | Enolofos 500 EC<br>$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$<br>[470-90-6] | Birlane, Supona, SD 7859, Sapecron, Steladone, CGA 26351, Apachlor, Haptarax, Haptasol, Vinylphate |  | Chlorfenwinfos |
| 5 | Nexion EC40<br>$C_8H_8BrCl_2O_3PS$<br>[2104-96-3] | Nexion, S-1942, Omexan, Brofene |  | Bromofos |
| 6 | DNOC 50<br>$C_7H_5N_2O_5Na$<br>[534-52-1] | Antinonnin, Selinon, Extar-A, Extar-Lin, Sandoline, Sinox, Elgetol, Trifocide, Trifina, Cresofin, Chemsect, Nitrador |  | DNOC |

#### 4.2.2. Przygotowanie prób do detonacji

Z wytypowanych środków ochrony roślin i Saletrolu przygotowywano 100 g nabój o średnicy 50 mm. Nabój ten owijano lontem pentrytowym o zawartości 40 g pentrytu/m. Następnie umieszczano w pojemniku (A) i obsypywano piaskiem. Do lontu pentrytowego przymocowywano zapalnik elektryczny. Pojemnik z zawartością umieszczano w komorze wybuchowej.

#### 4.2.3. Przeprowadzenie detonacyjnego rozkładu i pobór próbek

Przygotowane naboje materiału wybuchowego z naniesionym środkiem ochrony roślin detonowano w komorze wybuchowej. Następnie, 1 min po detonacji, pobierano próbkę gazów postrzałowych do pipety szkalnej wypełnionej solanką, otwierając zawór kulowy w przewodzie wylotowym komory. Pobrane próbki transportowano do laboratorium w celu wykonania analizy.

Oprócz gazów postrzałowych pobierano z komory piasek, który poddawano analizie na pozostałość środka ochrony roślin. W tym celu otwierano pokrywę komory (odkręcano śruby) i po około 30 minutach (czas potrzebny na przewietrzenie komory) pobierano próbkę piasku, pakowano do folii i przewożono do analizy. Próbki gazowe i stałe przechowywano, do czasu dalszej obróbki, w warunkach obniżonej temperatury [72]. Po każdym odstrzale komorę czyszczono myjąc ją strumieniem wody pod ciśnieniem.

#### 4.2.4. Oznaczanie składników gazowych po detonacyjnym rozkładzie środków ochrony roślin

W procesach spalania, przy pełnym utlenianiu paliwa, w produktach powstaje ditlenek węgla ($CO_2$) i woda ($H_2O$) [133]. Oprócz tego powstawać mogą składniki szkodliwe dla otoczenia: tlenek węgla (CO), tlenki siarki ($SO_x$), tlenki azotu ($NO_x$), chlorowodór (HCl), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [71, 141, 142], a także dioksyny i furany [37]. Część z tych związków jest palna, a z powietrzem ma nawet właściwości wybuchowe [17]. Spalanie odpadów niebezpiecznych jest procesem złożonym, a opracowanie właściwych warunków spalania wymaga obliczenia składu spalanego materiału, zapotrzebowania powietrza (tlenu) potrzebnego do spalenia i poznania chemizmu procesu [137, 138].

W przypadku materiałów wybuchowych określenie zawartości tlenu w materiale, w odniesieniu do ilości tlenu teoretycznie potrzebnej do całkowitego utlenienia wchodzących w jego skład pierwiastków palnych (węgla na $CO_2$, wodoru na $H_2O$ itp.), wyraża się bilansem pierwiastkowym tlenu; w technice materiałów wybuchowych stosowana jest nazwa „bilans tlenowy" [29]. Stanowi on podstawę doboru składników materiału wybuchowego i ma wpływ na rodzaj produktów wybuchu. Materiały wybuchowe mogą mieć bilans pierwiastkowy tlenu dodatni (przy nadmiarze zawartości tlenu), zerowy (przy zrównoważonej ilości tlenu) i ujemny (przy niedoborze tlenu). Nadmiar lub niedobór tlenu (bilans pierwiastkowy tlenu dodatni lub ujemny) powoduje przy detonacji materiału wybuchowego powstawanie toksycznych tlenków azotu lub tlenku węgla [108, 109].

W przepisach górniczych dopuszcza się dla m.w. stosowanych w podziemnych zakładach górniczych obecność ww. tlenków w gazach postrzałowych w ilości: CO=max. 0,135%, NO=max. 0,080%. Trudno, nawet przy prawidłowo dobranym składzie i odpowiednio prowadzonej technice strzelniczej, wyeliminować całkowicie obecność tych związków. Niektóre materiały wybuchowe (wynika to z ich składu) zawierają w produktach detonacji [5, 10, 16, 65, 99, 105, 121, 128]: $CH_4$, $C_2H_2$, HCN i inne. W górnictwie nie normuje się tych związków ustawami i nie prowadzi kontroli ich stężenia w powietrzu. Przeprowadza się jedynie oznaczenia tlenku azotu i tlenku węgla w oparciu o normę.

Do urabiania skał materiałem wybuchowym (w górnictwie odkrywkowym) stosuje się najczęściej materiały wybuchowe na bazie saletry amonowej ($NH_4NO_3$), które powinny zapewnić minimalną toksyczność gazów postrzałowych. Używane materiały wybuchowe (dynamity, Saletrole - ANFO, materiały zawiesinowe – MWZ i emulsyjne - MWE) różnią się toksycznością gazów postrzałowych [11, 66], a najlepsze parametry uzyskuje się dla Saletroli i materiałów wybuchowych emulsyjnych.

Saletrole o zawartości oleju ($C_{17}H_{36}$) 5,47% w czasie idealnie prowadzonego procesu detonacji rozkładają się według reakcji:

$$NH_4NO_3 + -CH_2- \rightarrow N_2 + CO_2 + H_2O \qquad (4.1)$$

Przy niekorzystnych warunkach (inna zawartość oleju, źle prowadzone prace strzałowe) powstają tlenki azotu i/lub tlenek węgla.

Z komory wybuchowej, w której przeprowadzono rozkład pestycydu materiałem wybuchowym, pobierano gaz do pipet i wypłukując odpowiednimi roztworami składniki, oznaczano stężenie tlenu, tlenku i ditlenku węgla oraz węglowodorów gazowych [93, 79].

#### 4.2.5. Ekstrakcja pozostałości środków ochrony roślin w piasku i ich oznaczenie

Próbkę pobranego piasku z komory wybuchowej zalewano kolejno dwiema porcjami po 50 $cm^3$ acetonu i prowadzono ekstrakcję w łaźni ultradźwiękowej [3]. Ekstrakty przesączano i odparowywano do sucha w wyparce próżniowej. Suchą pozostałość standaryzowano rozpuszczając ją w 10 $cm^3$ acetonu. Przygotowane próbki poddawano analizie na zawartość substancji biologicznie czynnej metodą chromatografii gazowej. Korzystano z chromatografu gazowego firmy Varian, model 3400. Aparat wyposażony był w detektor wychwytu elektronów (ECD) oraz w integrator o symbolu IBDH, pozwalający na automatyczną obróbkę danych.

Chromatograficzny rozdział składników przeprowadzano w kolumnie kapilarnej z krzemionki ze związaną chemicznie fazą ciekłą posiadającą oznaczenie fabryczne DB–5. Fazą tą jest polisiloksan zawierający 5% ugrupowań fenylowych, 1% ugrupowań winylowych i 94% grup metylowych. Średnica wewnętrzna kolumny wynosiła 0,25 mm, a grubość filmu fazy 0,25 μm. Używano kolumny o długości 60 m. Termiczne warunki rozdziału były następujące: temperatura dozownika wynosiła 553 K, a detektora 573 K. Temperaturę kolumny utrzymywano początkowo w ciągu 5 min w 353 K, a następnie programowano z szybkością 283 K/min do 563 K. Gazem nośnym był hel o prędkości przepływu 1 ml/min.

Identyfikację składników oznaczanych przeprowadzano na podstawie porównania czasów retencji substancji wzorcowych. Ilościowe oznaczanie składników wykonywano metodą kalibracji zewnętrznej. Dla każdego z oznaczanych związków sporządzano z substancji wzorcowych roztwory w dichlorometanie o określonym stężeniu. Do aparatu wprowadzano znaną objętość każdego roztworu i wykonywano analizę. Otrzymywano wielkości sygnałów detektora w postaci pików odpowiadające określonym stężeniom. Z danych tych wykreślono krzywe kalibracji dla wszystkich analizowanych związków. Parametry krzywych kalibracji wprowadzono do pamięci integratora.

### 4.3. Detonacyjny rozkład środków ochrony roślin w glebie

Skład produktów rozkładu materiału wybuchowego (m.w.) zależy m. in. od warunków, jakie występują w otworze strzałowym. Pobierana próbka po detonacji m.w. powinna odzwierciedlać stan rzeczywisty rozkładu środka ochrony roślin. Przyjęto następujące założenia:

- produkty detonacyjnego spalania zostają wprowadzane (wbijane) do gleby,
- ewentualne pozostałości nierozłożonego środka ochrony roślin wskutek burzącego działania gazów zostaną wymieszane z urabianą glebą,
- w celu uzyskania do badań reprezentatywnej próbki gleby wielkość ładunku i głębokość jego umieszczenia powinny być tak dobrane, aby zruszona i podrzucona gleba przynajmniej w połowie spadła do wytworzonego leja, z którego następnie zostanie pobrana.

Sposób przeprowadzenia detonacji oparty jest na metodyce wypracowanej i stosowanej w wojskach saperskich.

Podczas detonacji materiału wybuchowego w glebie wyróżnia się trzy strefy jego działania: ściskanie powstające na skutek ściśnięcia gruntu przez produkty detonacji (powoduje zagęszczenie gruntu), burzenie występujące po strefie ściskania, charakteryzujące się zniszczeniem powiązań między cząsteczkami gruntu (powoduje rozdrobnienie gruntu i powstawanie szczelin), oraz wstrząs naruszający strukturę gruntu. Miarą działania burzącego jest objętość leja utworzonego w ziemi; charakteryzuje je wskaźnik działania wybuchu „n", wyrażony stosunkiem promienia leja r do linii najmniejszego oporu „h", tj. odległości od środka ładunku do powierzchni gruntu (rys. 6):

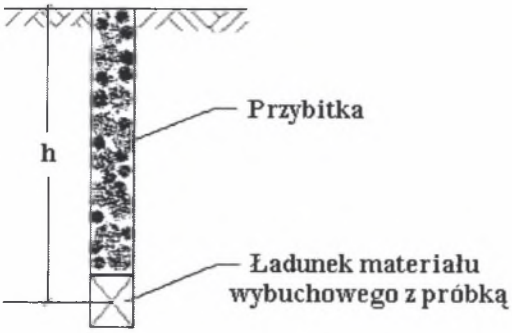
$$n = \frac{r}{h}, \tag{4.2}$$

gdzie:

n – wskaźnik działania wybuchu,

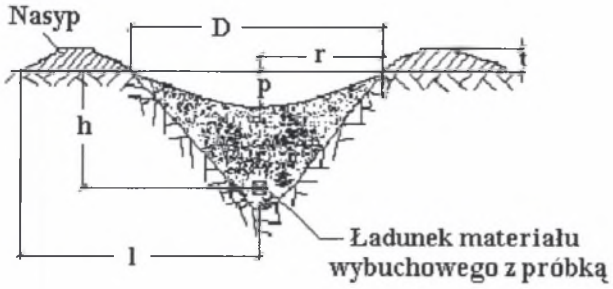
r – promień leja, m,

h – linia najmniejszego oporu, m.




*Rys. 6. Linia najmniejszego oporu*
*Fig. 6. The least' resistance line*

Wybuch ładunku o dużej wielkości wskaźnika „n" (n>1) powoduje wyrzucenie urobku poza obręb leja, przy czym jeżeli stożek leja zwrócony jest wierzchołkiem ku dołowi, część jego spada z powrotem do leja. Kształt leja po wybuchu przedstawia rys. 7.




*Rys. 7. Kształt i elementy leja po wybuchu materiału wybuchowego w glebie [94]:*
*D – średnica leja, r – promień leja, t – wysokość nasypu, p – widoczna głębokość leja, h – linia najmniejszego oporu, l – długość nasypu od środka leja*
*Fig. 7. The shape and parts of crater after explosion in soil [94]:*
*D – diameter of the crater, r – radius of the crater, t – height of the bank, p – visible depth of the crater, h – the least' resistance line, l – length of the bank from the middle of crater*

W celu najbardziej ekonomicznego zużycia materiału wybuchowego przy wysadzaniu obliczonym na wyrzucenie gruntu przyjmuje się, dla ładunków skupionych, wskaźnik n=1,5÷3 (najbardziej odpowiednia wielkość n≅2,0). Leje w gruncie wykonuje się ładunkami umieszczonymi wewnątrz ośrodka; przy wskaźniku n=2 powstaje okrągły lej o przekroju zbliżonym kształtem do ściętego stożka z łagodnie zaokrąglonym dnem.

Masę pojedynczego ładunku skupionego w celu wykonania leja w ziemi oblicza się według wzoru:

$$Ł = P \cdot M \cdot h^3, \tag{4.3}$$

gdzie:

Ł – masa ładunku skupionego, kg,

P – współczynnik zależny od rodzaju gruntu i materiału wybuchowego (dobierany z tabeli),

M – współczynnik zależny od wskaźnika działania wybuchu (dobierany z tabeli),

h – linia najmniejszego oporu, m.

Wyrzucona przy wybuchu ziemia zostaje rozsypana tworząc bezpośrednio wokół leja nasyp; największą wysokość nasypu „t" oblicza się ze wzoru:

$$t = 0{,}15 \cdot r \tag{4.4}$$

Promień „r" utworzonego nasypu określa się według wzoru:

$$l = 12 \cdot r \tag{4.5}$$

Poza obrębem nasypu utworzonego wokół leja upadają pojedyncze grudy ziemi. Odległość ich rozrzutu $L_{max}$ zależy od wielkości wskaźnika działania wybuchu oraz struktury gruntu – można ją określić w przybliżeniu według wzoru:

$$L_{max} = 140 \cdot n\sqrt{h} \tag{4.6}$$

Ponieważ pewna część gruntu przy wyrzucie w górę ponownie opada w utworzony lej, wobec tego ostateczna głębokość leja „p" jest mniejsza od początkowej. Największą widoczną głębokość leja „p" określa wzór:

$$p = Z \cdot n \cdot h = Z \cdot r, \tag{4.7}$$

gdzie:

Z – współczynnik zależny od właściwości gruntu [94]:

- dla suchego piasku 0,40÷0,45,
- dla mokrego piasku 0,45÷0,55,
- dla gliny 0,50÷0,60,
- dla skał i betonu 0,50÷0,70.

W celu określenia promienia „r", według zadanej masy ładunku i znanej linii najmniejszego oporu „h", należy:

- dobrać z tabeli 6 wielkość „P",
- ze wzoru (4.3), posługując się znanymi wielkościami „Ł", „P" i „h", obliczyć współczynnik „M" i znaleźć wartość wskaźnika działania wybuchu „n" [94],
- według wzoru (4.2) określić promień „r", podstawiając do niego obliczone wartości „n" i „h".

Tabela 6

Wartość współczynnika P (dla m.w. o normalnej sile działania) [94]

| Nazwa gruntu | Wartość P |
|---|---|
| Świeżo nasypana, spulchniona ziemia | 0,37÷0,47 |
| Grunt roślinny | 0,47÷0,81 |
| Ziemia z piaskiem i żwirem | 0,81÷1,10 |
| Grunt gliniasto-piaszczysty | 0,97÷1,19 |
| Piasek zwarty lub wilgotny | 1,19÷1,27 |
| Glina | 1,17÷1,28 |
| Piasek sypki | 1,51÷1,69 |
| Ciężka glina, less, kreda, gips | 1,28÷1,50 |
| Piaskowiec o lepiszczu gliniastym, wapień marglisty, margiel, glina łupkowa | 1,28÷1,78 |
| Twarde piaskowce i wapienie | 1,36÷2,00 |
| Granit, bazalt | 1,78÷2,28 |
| Kwarcyt | 1,78÷2,00 |
| Porfiryt | 2,00÷2,15 |
| Beton budowlany | 2,00÷2,60 |
| Żelbet (wykruszanie betonu) | 6,80 |

Do badań przyjęto:

- wskaźnik działania wybuchu „n"=1,1 [94],
- współczynnik „M"=1,19,
- współczynnik P=1.

Na tej podstawie przyjęto promień leja r=1,25÷1,50 m, a głębokość leja „p", z której pobierano próbki do badań 1,40 m. Dla wytworzenia tego leja określono wielkość ładunku „Ł" dla takiego m.w. wynoszącą 2 kg - wzór (4.3).

W wyniku prowadzonych badań otrzymywano leje o średnicy „D"=2,5÷3,05 m i głębokości zruszenia około 1,50 m.

**4.3.1. Środki ochrony roślin wytypowane do badań rozkładu w glebie**

Do badań rozkładu środków ochrony roślin metodą detonacyjnego rozkładu w glebie wytypowano 22 pestycydy [139] najczęściej występujące w moginikach:

***Herbicydy:*** 1. Diuron koncentrat (3-(3,4-dichlorofenylo)-1,1-dimetylomocznik) (IV klasa toksyczności),

7. Aretit (octan 2-sec-butyl-4,6-dinitrofenylu) (I klasa toksyczności),
8. Crezopur 225 SL (kwas 4-chloro-2,3-dihydro-2-oksobenzotiazol-3-ylo-octowy) (IV klasa toksyczności),
9. Pyramin 65 WP (5-amino-4-chloro-2-fenylopirydazyn-3(2H)-on) (IV klasa toksyczności),
10. Gesaprim 50 WP (2-chloro-4-etyloamino-6-izopropyloamino-1,3,5-tri azyna) (IV klasa toksyczności),
11. Afalon 50 WP (3-(3,4-dichlorofenylo)-1-metoksy-1-metylomocznik) (IV klasa toksyczności),
12. Gesagard 50 WP (2,4-bis(izopropyloamino)-6-metylo-1,3,5-triazyna) (IV klasa toksyczności),
13. Venzar 80 WP (3-cykloheksylo-6,7-dihydro-1H-cyklopentapirymi-dyno-2,4-dion) (V klasa toksyczności),
14. Basagran 600 SL (2,2-ditlenek 3-izopropylo-(1H)benzo-2,1,3-tiadia-zon-4-onu) (IV klasa toksyczności) oraz

***Insektycydy:*** 5. Nexion EC 40 (tiofosforan O,4-bromo-2,5-dichlorofenylo-O,O-dime-tylu) (IV klasa

15. Foschlor pł. 25 (2,2,2-trichloro-1-hydroksyetylofosfonian-dimetylu) (III klasa toksyczności),
16. Metox płynny 30 (1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-metoksyfenylo)etan) (IV klasa toksyczności),
17. Metation E 50 (tiofosforan O,O-dimetylo-O-3-metylo-4-nitrofenylu) (III klasa toksyczności),

***Akarycydy i insektycydy:***

2. Roztoczol extra pł. 8 (sulfon 4-chlorofenylo-2,4,5-trichlorofenylowy) (IV klasa toksyczności),

3. Enolofos 500 EC (fosforan 2-chloro-1-(2,4-dichlorofenylowinylodietylu)) (I klasa toksyczności),
18. Zolone 350 EC (ditiofosforan S-(6-chloro-2,3-dihydro-2-oksobenzoksazol-3-ilo)metylo-O,O-dietylu) (II klasa toksyczności),
19. Cytrolane 250 E (N-(4-metylo-1,3-ditiolan-2-ylideno)amidofosforan dietylu) (I klasa toksyczności),
20. Etyl parathion (tiofosforan O,O-dietylo-O-4-nitrofenylu) (II klasa toksyczności),
21. Ultracid 40 EC (ditiofosforan S-(2,3-dihydro-5-metoksy-2-okso-1,3,4-tiadiazol-3-ilo)metylo-O,O-dimetylu) (I klasa toksyczności),

***Insektycyd, akarycyd i repelent:***

22. Mesurol 500 FS (metylokarbaminian 4-metyltio-3,5-xylyl) (II klasa toksyczności),

***Fungicyd i repelent:***

4. Sadoplon 75 WP (disiarczek-bis(dimetylotiokarbamylu)) (IV klasa toksyczności) oraz

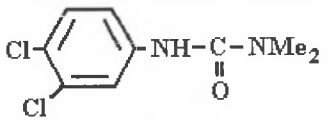
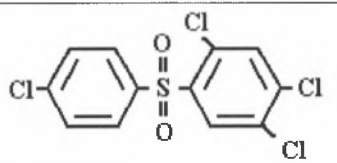
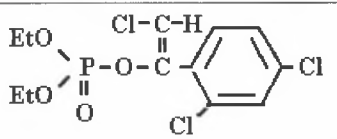
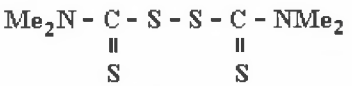
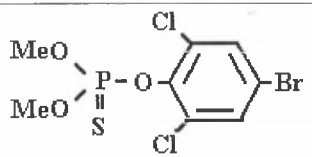
***Herbicyd, insektycyd, fungicyd i akarycyd:***

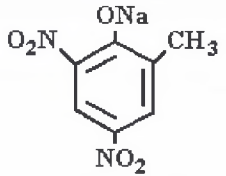
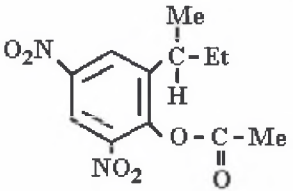
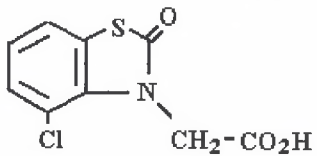
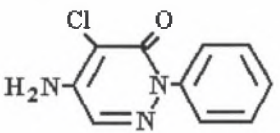
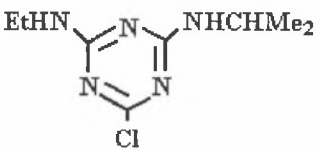
6. DNOC 50 (4,6-dinitro-2-metylofenol) (I klasa toksyczności).

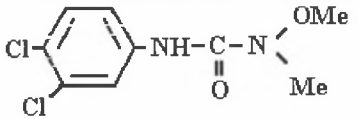
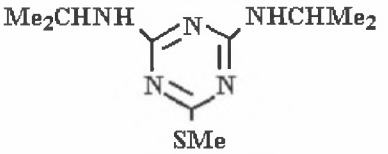
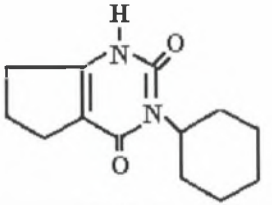
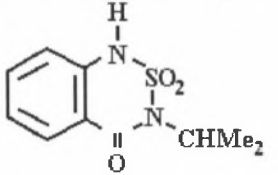
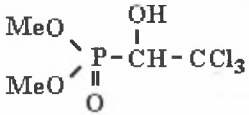
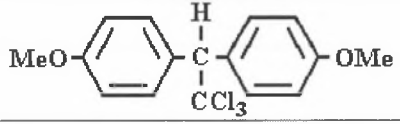
Nazwy handlowe [125], zawartość substancji biologicznie czynnej, numer [CAS] oraz wzory chemiczne przedstawiono w tab. 7.

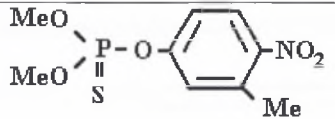
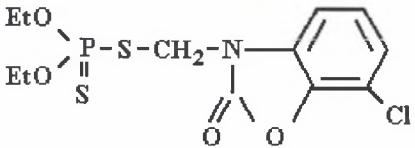
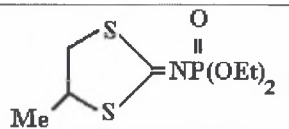
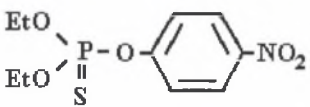
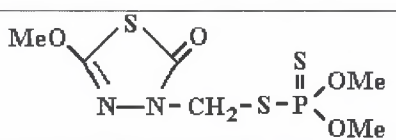
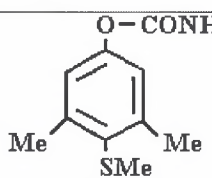
Tabela 7

Charakterystyka pestycydów stosowanych w doświadczeniach

| Symbol próbki | Nazwa preparatu | | Budowa chemiczna | Sbcz |
|---|---|---|---|---|
| | zwyczajowa | handlowa | | |
| 1 | Diuron koncentrat $C_9H_{10}Cl_2N_2O$ [330-54-1] | Karmex Diurex, Di-on, Vonduron, Diater, Unidron, Dynex, Cekiuron, Crisuron, Decimax, Ronex, Marmer |  | Diuron |
| 2 | Roztoczol extra pł. 8 $C_{12}H_6Cl_4O_2S$ [116-29-0] | Tedion V 18 |  | Tetradifon |
| 3 | Enolofos 500 EC $C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$ [470-90-6] | Birlane, Supona, SD 7859, Sapecron, Steladone, CGA 26351, Apachlor, Haptarax, Haptasol, Vinylphate |  | Chlorfenwinfos |
| 4 | Sadoplon 75 WP $C_6H_{12}N_2S_4$ [137-26-8] | Fernide, Nomersan, Pomarsol, Thianosan, Aapirol, Tripomol, Tetrapom, Spotrete, Vancide TM, Hexathir, Polyram Ultra, Thiotox, Thiramad, Cunitex, Hy-Vic, Thirasan, Tirampa, Trametan, Tuads |  | Thiuram |
| 5 | Nexion EC40 $C_8H_8BrCl_2O_3PS$ [2104-96-3] | Nexion, S-1942, Omexan, Brofene |  | Bromofos |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 6 | DNOC 50<br>$C_7H_5N_2O_5Na$<br>[534-52-1] | Antinonnin, Selinon, Extar-A, Extar-Lin, Sandoline, Sinox, Elgetol, Trifocide, Trifina, Cresofin, Chemsect, Nitrador |  | DNOC |
| 7 | Aretit<br>$C_{12}H_{14}N_2O_6$<br>[2813-95-8] | Aretit, Ivosit, Hoe 02904, Phenotan |  | Octan dinosebu |
| 8 | Cresopur 225 SL<br>$C_9H_6ClNO_3S$<br>[3813-05-6] | Cresopur, Cornox CWK, Keropur, Galipan, Galtak |  | Benazolina |
| 9 | Pyramin 65 WP<br>$C_{10}H_8ClN_3O$<br>[1698-60-8] | Pyramin, Curbetan, Brek |  | Chlorydazon |
| 10 | Gesaprim 50 WP<br>$C_8H_{14}ClN_5$<br>[1912-24-9] | Gesaprim, Primatol A, Aatrex, Atratol, Atranex, Vectal, Atazinax, Cekuzina-T, Fenamin, Inakor, Radazin, Maizina, Zeazin |  | Atrazyna |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 11 | Afalon 50 WP<br>$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$<br>[330-55-2] | Afalon, Hoe 02810, Lorox, Linorox, Linurex, Linex, Sarclex, Rotalin |  | Linuron |
| 12 | Gesagard 50 WP<br>$C_{10}H_{19}N_5S$<br>[7287-19-6] | Gesagard, Caparol, Primatol Q, G 34161, Prometrex, Uvon |  | Prometryna |
| 13 | Venzar 80 WP<br>$C_{13}H_{18}N_2O_2$<br>[2164-08-1] | Venzar, Du Pont 634, Elbatan, Vizor |  | Lenacyl |
| 14 | Basagran 600 SL<br>$C_{10}H_{12}N_2O_3S$<br>[25057-89-0] | Basagran, BAS 351H |  | Bentazon |
| 15 | Foschlor płynny 25<br>$C_4H_8Cl_3O_4P$<br>[52-68-6] | Dipterex, Tugon, Dylox, Nevugon, Cekufon, Danex, Proxol, Briten, Denkaphon, Ditrifon, Dep |  | Trichlorfon |
| 16 | Metox płynny 30<br>$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$<br>[72-43-5] | Marlate, Higalmetox |  | Metoksychlor |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 17 | Metation E-50<br>$C_9H_{12}NO_5PS$<br>[122-14-5] | Folithion, Bay 41831, Sumithion, S-5660, Accothion, Cytel, Agrothion, Novathion, Dicofen, Cekutrothion, Fenitox |  | Fenitrotion |
| 18 | Zolone 350 EC<br>$C_{12}H_{15}ClNO_4PS_2$<br>[2310-17-0] | Zolone, Rubitox, Azofene, RP 11974 |  | Fozalon |
| 19 | Cytrolane 250 E<br>$C_8H_{16}NO_3PS_2$<br>[950-10-7] | Cytrolane, Cytro-Lane |  | Mefosfolan |
| 20 | Etyl paration<br>$C_{10}H_{14}NO_5PS$<br>[56-38-2] | Folidol E 605, E-605, Niran, Fosferno, Ethyl Parathion, Eftol, Vitrex, Pox, Bladan, Paramar, Ekatox, Alkron, Alleron, Corothion, Etilon, Panthion, Parathene, Phoskil, Soprathion, Stathion, Rhodiatox |  | Paration etylowy |
| 21 | Ultracid 40 EC<br>$C_6H_{11}N_2O_4PS_3$<br>[950-37-8] | Supracide, Ultracide, GS 13005, Suprathion |  | Metydation |
| 22 | Mesurol 500 FS<br>$C_{11}H_{15}NO_2S$<br>[2032-65-7] | Mesurol, Draza, Bay 37344, H-321 |  | Metiokarb |

### 4.3.2. Szacowanie parametrów użytkowych Saletroli otrzymanych na bazie wytypowanych środków ochrony roślin

Wytworzenie mieszaniny saletry amonowej porowatej z paliwem, którym jest odpadowy środek ochrony roślin zdolnej do detonacji, wymaga spełnienia odpowiednich warunków [52, 144]. Obliczenia parametrów użytkowych przeprowadzono, przy założeniu że reakcja detonacyjnego spalania takiej mieszaniny przebiega w warunkach stechiometrycznych. Parametry użytkowe pozwalają ocenić, czy uzyskana temperatura wybuchu jest wystarczająca do rozkładu pestycydu, jak również ocenić takie wartości, jak: koncentracja energii i ciśnienie, które decydują o kruszeniu skał, oraz zdolność do wykonania pracy, która to rzutuje na tzw. usyp urobku. Parametry te informują o ekonomicznej możliwości wykorzystania otrzymanego materiału wybuchowego. Otrzymane wartości wskazują na możliwość rozkładu pestycydu, a jednocześnie wykorzystania go jako paliwa zastępczego w tym materiale wybuchowym.

Dla odpadowych (przeterminowanych) środków ochrony roślin należy najpierw oznaczyć ciepło spalania, a następnie wykonać analizę elementarną. Dalszy tok postępowania powinien przebiegać według metodyki opisanej poniżej.

Zestawienie równań reakcji utlenienia zamieszczono w tab. 8.

Tabela 8

Zestawienie równań reakcji utlenienia pestycydów saletrą amonową

| Symbol próbki | Nazwa preparatu | Masa cząsteczkowa | Wzór sumaryczny | Zużycie $NH_4NO_3$ [mol] | Równanie spalania | Ciepło molowe ΔH [kJ/mol]* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Saletrol | 240,475 | Olej parafinowy ($C_{17}H_{36}$) | 52,0 | $17\ CO_2 + 122H_2O + 52\ N_2$ | |
| 1 | Diuron koncentrat | 233,098 | $C_9H_{10}Cl_2N_2O$ | 22,0 | $9\ CO_2 + 49\ H_2O + Cl_2 + 23\ N_2$ | 4682 bi |
| 2 | Roztoczol extra pł. 8 | 356,054 | $C_{12}H_6Cl_4O_2S$ | 27,0 | $12\ CO_2 + 57\ H_2O + SO_2 + 27\ N_2 + 2\ Cl_2$ | 11167 ow |
| 3 | Enolofos 500 EC | 359,573 | $C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$ | 29,5 | $12\ CO_2 + 66\ H_2O + 0{,}5\ P_2O_5 + 29{,}5\ N_2 + 1{,}5\ Cl_2$ | 9000 os |
| 4 | Sadoplon 75 WP | 240,432 | $C_6H_{12}N_2S_4$ | 26,0 | $6\ CO_2 + 58\ H_2O + 4\ SO_2 + 27\ N_2$ | 6526 bi |
| 5 | Nexion EC40 | 365,997 | $C_8H_8BrCl_2O_3PS$ | 21,5 | $8\ CO_2 + 47\ H_2O + 0{,}5\ P_2O_5 + SO_2 + Cl_2 + 0{,}5\ Br_2 + 21{,}5\ N_2$ | 4500 os |
| **6** | **DNOC 50** | **220,116** | **$C_7H_5N_2O_5Na$** | **12,0** | **$6{,}5\ CO_2 + 26{,}5\ H_2O + 0{,}5\ Na_2CO_3 + 13\ N_2$** | **3333 bi** |
| 7 | Aretit | 282,252 | $C_{12}H_{14}N_2O_6$ | 25,0 | $12\ CO_2 + 57\ H_2O + 26\ N_2$ | |
| 8 | Cresopur 225 SL | 243,668 | $C_9H_6ClNO_3S$ | 20,0 | $9\ CO_2 + 43\ H_2O + SO_2 + 0{,}5\ Cl_2 + 20{,}5\ N_2$ | |
| 9 | Pyramin 65 WP | 221,647 | $C_{10}H_8ClN_3O$ | 23,0 | $10\ CO_2 + 50\ H_2O + 0{,}5\ Cl_2 + 24{,}5\ N_2$ | 4500 os |
| 10 | Gesaprim 50 WP | 215,688 | $C_8H_{14}ClN_5$ | 23,0 | $8\ CO_2 + 53\ H_2O + 0{,}5\ Cl_2 + 25{,}5\ N_2$ | 5047 bi |
| 11 | Afalon 50 WP | 249,097 | $C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$ | 21,0 | $9\ CO_2 + 47\ H_2O + Cl_2 + 22\ N_2$ | 4500 os |
| 12 | Gesagard 50 WP | 241,361 | $C_{10}H_{19}N_5S$ | 31,5 | $10\ CO_2 + 72{,}5\ H_2O + SO_2 + 34\ N_2$ | 7151 bi |
| 13 | Venzar 80 WP | 234,299 | $C_{13}H_{18}N_2O_2$ | 33,0 | $13\ CO_2 + 75\ H_2O + 34\ N_2$ | |
| 14 | Basagran 600 SL | 240,281 | $C_{10}H_{12}N_2O_3S$ | 25,0 | $10\ CO_2 + 56\ H_2O + SO_2 + 26\ N_2$ | |
| 15 | Foschlor płynny 25 | 257,437 | $C_4H_8Cl_3O_4P$ | 10,5 | $4\ CO_2 + 25\ H_2O + 0{,}5\ P_2O_5 + 1{,}5\ Cl_2 + 10{,}5\ N_2$ | 3002 ow |
| 16 | Metox płynny 30 | 345,653 | $C_{16}H_{15}Cl_3O_2$ | 37,5 | $16\ CO_2 + 82{,}5\ H_2O + 1{,}5\ Cl_2 + 37{,}5\ N_2$ | 19788 ow |
| 17 | Metation E-50 | 277,235 | $C_9H_{12}NO_5PS$ | 23,5 | $9\ CO_2 + 53\ H_2O + 0{,}5\ P_2O_5 + SO_2 + 24\ N_2$ | 7655 ow |
| 18 | Zolone 350 EC | 367,810 | $C_{12}H_{15}ClNO_4PS_2$ | 34,0 | $12\ CO_2 + 75{,}5\ H_2O + 2\ SO_2 + 0{,}5\ P_2O_5 + 0{,}5\ Cl_2 + 34\ N_2$ | |
| 19 | Cytrolane 250 E | 269,322 | $C_8H_{16}NO_3PS_2$ | 27,5 | $8\ CO_2 + 63.0\ H_2O + 2\ SO_2 + 0{,}5\ P_2O_5 + 28\ N_2$ | |
| 20 | Etyl paration | 291,262 | $C_{10}H_{14}NO_5PS$ | 26,5 | $10\ CO_2 + 60\ H_2O + SO_2 + 0{,}5\ P_2O_5 + 27\ N_2$ | |
| 21 | Ultracid 40 EC | 302,330 | $C_6H_{11}N_2O_4PS_3$ | 22,0 | $6\ CO_2 + 49{,}5\ H_2O + 0{,}5\ P_2O_5 + 3\ SO_2 + 23\ N_2$ | |
| 22 | Mesurol 500 FS | 225,310 | $C_{11}H_{15}NO_2S$ | 29,5 | $11\ CO_2 + 66{,}5\ H_2O + SO_2 + 30\ N_2$ | |

* - źródła: ow – obliczenia na podstawie energii wiązań, os – ocena szacunkowa na podstawie obliczeń interpolacyjnych, bi – biblioteka internetowa; [59, 60, 112]

Parametry użytkowe Saletroli otrzymanych na bazie środków ochrony roślin obliczano według wzorów:

**1. Stechiometryczne równanie rozkładu**

Mając obliczone liczby gramoatomów poszczególnych pierwiastków występujących w 1 kg m.w., ustala się wzór m.w. w odniesieniu do 1 kg:

$$C_{Y1}H_{Y2}O_{Y3}N_{Y4}.....P_{iYi}, \tag{4.8}$$

gdzie:

$Y_i$ – liczba gramoatomów i-tego pierwiastka w 1 kg m.w.

**2. Obliczanie składu chemicznego produktów wybuchu**

***2.1. Ustalenie składu chemicznego materiału wybuchowego***

Chemiczny skład materiału wybuchowego ustala się obliczając dla każdego pierwiastka występującego w m.w. liczby gramoatomów (Yi) zawartych w 1 kg m.w. Liczbę gramoatomów i-tego pierwiastka ($A_{ij}$), odpowiadającą procentowej zawartości substancji ($S_j$) w m.w. oblicza się według wzoru:

$$A_{ij} = \frac{a_i(S_j)xj}{100}, \tag{4.9}$$

gdzie:

$a_i(S_j)$ – liczba gramoatomów i-tego pierwiastka w 1 kg składnika $S_j$,

$x_j$ – zawartość składnika $S_j$ w m.w., %.

***2.2. Bilans tlenowy materiału wybuchowego***

Bilans tlenowy materiału wybuchowego oblicza się w procentach według wzoru:

$$B = 1{,}6 \cdot (Y_3 - 2Y_1 - 0{,}5Y_2 - 1{,}5Y_5 - Y_6 - 0{,}5Y_7 - 0{,}5Y_8 + 0{,}5Y_9 - 2Y_{10} - Y_{11}) \tag{4.10}$$

***2.3. Równanie rozkładu materiału wybuchowego***

Równanie rozkładu 1 kg materiału wybuchowego i obliczanie współczynników równania przeprowadza się w zależności od bilansu tlenowego. W przypadku gdy $B \geq 0$ (taki występuje w zaprojektowanych składach), równanie ma postać:

$$C_{Y1}H_{Y2}O_{Y3}N_{Y4} + ... = n_1CO_2 + n_2CO + n_3H_2O + n_4N_2 + ..+, \tag{4.11}$$

gdzie:

$n_1 = Y_1 - n_{11}$,

$n_2 = 0$,

$n_3 = 0{,}5 \cdot Y_2$,

$n_4 = 0{,}5 \cdot Y_4$.

**3. Obliczanie objętości właściwej produktów wybuchu($V_o$), $dm^3/kg$**

Objętość właściwą produktów wybuchu ($V_o$), dla parametrów T=273,15 K i p=1,01325 · $10^5$ Pa, oblicza się według wzoru:

$$V_o = 22{,}41 \cdot n_g, \tag{4.12}$$

gdzie:

$n_g$ – suma moli gazowych produktów wybuchu 1 kg m.w., mol/kg.

**4. Obliczanie ciepła wybuchu**

***4.1. Ciepło tworzenia materiału wybuchowego ($Q_o$), kJ/kg***

Jest to suma ciepła tworzenia poszczególnych składników m.w. obliczana według wzoru:

$$Q_o = \Sigma\, 0{,}01 \cdot Q^o_{jxj}, \tag{4.13}$$

gdzie:

$Q_j$ – ciepło tworzenia j-tego składnika m.w., kJ/kg,

$x_j$ – zawartość j-tego składnika w m.w., %.

***4.2. Sumaryczne ciepło tworzenia produktów wybuchu ($Q_p$), kJ/kg***

Sumaryczne ciepło tworzenia produktów wybuchu oblicza się według wzoru:

$$Q_p = \Sigma\, E_k \cdot n_k, \tag{4.14}$$

gdzie:

$E_k$ – molowa energia wewnętrzna tworzenia k-tego produktu wybuchu równa molowemu ciepłu tworzenia przy stałej objętości, kJ/kg,

$n_k$ – liczba moli k-tego produktu wybuchu 1 kg m.w. wg równania rozkładu m.w., mol/kg.

***4.3. Ciepło wybuchu ($Q_w$), kJ/kg***

Ciepło wybuchu oblicza się według wzoru:

$$Q_w = Q_p - Q_o, \tag{4.15}$$

gdzie:

$Q_p$ – sumaryczne ciepło tworzenia produktów wybuchu, kJ/kg,

$Q_o$ – ciepło tworzenia m.w., kJ/kg.

**5. Koncentracja energii materiału wybuchowego ($E_v$), kJ/dm$^3$**

Koncentrację energii m.w. oblicza się według wzoru:

$$E_v = Q_w \cdot d, \tag{4.16}$$

gdzie:

$Q_w$ – ciepło wybuchu, kJ/kg,

d – gęstość m.w., kg/dm$^3$.

**6. Obliczanie temperatury wybuchu ($T_w$), K**

Temperaturę wybuchu m.w. oblicza się metodą kolejnych przybliżeń, zakładając wstępnie spodziewaną temperaturę wybuchu $t_1$, °C. Dla tej temperatury oblicza się sumę energii wewnętrznych produktów wybuchu ($U_1$), kJ/kg i porównuje z obliczonym ciepłem wybuchu.

Stosując metodę przybliżeń postępuje się do momentu, gdy dla dwóch temperatur ($t_n$ i $t_{n+1}$) $\Delta U_n > Q_w > \Delta U_{n+1}$ lub $\Delta U_n < Q_w < \Delta U_{n+1}$

$$\Delta U_1 = \Sigma \, \Delta U_k \cdot n_k, \tag{4.17}$$

gdzie:

$\Delta U_k$ – energia wewnętrzna k-tego produktu wybuchu,

$n_k$ – liczba moli k-tego produktu wybuchu 1 kg m.w., mol/kg.

Mając ustalone temperatury $t_n$ i $t_{n+1}$ oraz obliczone wartości $U_n$ i $U_{n+1}$, oblicza się temperaturę wybuchu według wzoru:

$$T_w = \frac{(Q_w - \Delta U_n) \cdot (t_{n+1} - t_n)}{\Delta U_{n+1} - \Delta U_n} + t_n + 273, \tag{4.18}$$

gdzie:

$Q_w$ – ciepło wybuchu, kJ/kg,

$\Delta U_n$, $\Delta U_{n+1}$ – sumy energii wewnętrznych produktów wybuchu dla temperatury $t_n$ i $t_{n+1}$,

$t_n$, $t_{n+1}$ – kolejne zakładane temperatury wybuchu, °C.

**7. Obliczanie idealnej pracy wybuchu**

Zasada obliczania idealnej pracy wybuchu polega na obliczeniu pracy wykonanej podczas adiabatycznego rozprężania produktów wybuchu od ciśnienia wybuchu do ciśnienia $P_1$ = 0,1 MPa. Wymaga to obliczenia średniego ciepła właściwego i wykładnika adiabaty gazowych produktów wybuchu oraz ciśnienia wybuchu.

***7.1. Średnie ciepło właściwe gazowych produktów wybuchu ($c_v$), J/mol · K***

$$c_v = \frac{1000\left[\Delta U_n^g + \left(\Delta U_{n-1}^g - \Delta U_n^g\right)\cdot\frac{T_w - t_n - 273}{t_{n+1} - t_n}\right]}{\left(T_w - 273\right)\cdot n_g}, \qquad (4.19)$$

gdzie:

$U_n^g$ – suma energii wewnętrznych gazowych produktów wybuchu dla temperatury $t_n$, kJ/kg,

$U_{n+1}^g$ – suma energii wewnętrznych gazowych produktów wybuchu dla temperatury $t_{n+1}$, kJ/kg,

$T_w$ – temperatura wybuchu, K,

$t_n$, $t_{n+1}$ – kolejne założone temperatury wybuchu, °C,

$n_g$ – suma moli gazowych produktów wybuchu 1 kg m.w., mol/kg.

***7.2. Wykładnik adiabaty gazowych produktów wybuchu ($\kappa$)***

Wykładnik adiabaty gazowych produktów wybuchu oblicza się według wzoru:

$$\kappa = 1 + \frac{R}{c_v}, \qquad (4.20)$$

gdzie:

R – uniwersalna stała gazowa równa 8,314 J/mol · K,

$c_v$ – średnie ciepło właściwe gazowych produktów wybuchu, J/mol · K.

***7.3. Ciśnienie wybuchu ($P_w$), MPa***

Ciśnienie wybuchu oblicza się według wzoru:

$$P_w = n_g \cdot R \cdot T_w \cdot d \cdot 10^{-3}, \qquad (4.21)$$

gdzie:

$n_g$ – suma moli gazowych produktów wybuchu, mol/kg,

R – uniwersalna stała gazowa, J/mol · K,

$T_w$ – temperatura wybuchu, K,

d – gęstość m.w., kg/dm$^3$.

***7.4. Idealna praca wybuchu (A), kJ/kg***

Idealną pracę wybuchu oblicza się według wzoru:

$$A = Q_w \cdot \left[1 - \left(\frac{P_1}{P_w}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right], \tag{4.22}$$

gdzie:

$Q_w$ – ciepło wybuchu, kJ/kg,

$P_1$ – końcowe ciśnienie produktów wybuchu równe 0,1 MPa,

$P_w$ – ciśnienie wybuchu, MPa,

$\kappa$ – wykładnik adiabaty.

**8. Obliczanie energii właściwej materiału wybuchowego (f), kJ/kg**

Energię właściwą oblicza się według wzoru:

$$f = n_g \cdot R \cdot T_w, \tag{4.23}$$

gdzie:

$n_g$ – suma moli gazowych produktów wybuchu, mol/kg,

R – uniwersalna stała gazowa, kJ/mol,

$T_w$ – temperatura wybuchu, K.

Sposób liczenia przeprowadzono w oparciu o stosowaną metodykę dla górniczych materiałów wybuchowych (BN-80/6091-42: Górnicze materiały wybuchowe Obliczanie parametrów użytkowych). Obliczenia te mają charakter przybliżony, gdyż dotyczą gazu doskonałego.

Wykładnik adiabaty $\kappa$ (kappa) określono z zależności Molliera: $\mathbf{c_p - c_v = R}$ oraz $\mathbf{c_p/c_v = \kappa}$, gdzie: $\mathbf{c_v}$ – ciepło właściwe przy stałej objętości dla gazów doskonałych nie zależy od temperatury, lecz tylko od rodzaju gazu.

Dla gazów rzeczywistych (gazowych produktów detonacji) obliczona wartość energii właściwej materiału wybuchowego może mieć inną wartość. Jednakże zastosowane uproszczenia nie mają znaczenia metodycznego, gdyż parametry wybuchu dla wszystkich testów mogą być obarczone jednakowym małym błędem.

Zestawienie zbiorcze obliczonych parametrów użytkowych wybranych środków ochrony roślin zamieszczono w tab. 9.

Na podstawie obliczonych parametrów (wysokich temperatur wybuchu) należy oczekiwać skutecznego rozkładu zastosowanych środków ochrony roślin metodą detonacyjnego spalania. W dwóch przypadkach temperatura wybuchu jest poniżej 2000 K, tj. Roztoczol extra pł. 8 (1835 K) i Metox płynny 30 (1597 K). Dla celów praktycznych nanoszenia pestycydu na saletrę amonową wprowadza się mieszanie pestycydu z olejem parafinowym w stosunku 3:1, co w przypadku niskich parametrów użytkowych (Roztoczol i Metox) podnosi ich wartości.

Zestawienie zbiorcze parametrów użytkowych m.w. zawierających wybrane środki ochrony roślin

| Numer próbki | $NH_4NO_3$ | **Saletrol** | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nazwa składnika palnego | - | **Olej parafinowy** | Diuron koncentrat | Roztoczol extra pł.8 | Enolofos 500 EC | Sadoplon 75 WP | Nexion EC40 | DNOC |
| Skład materiału wybuchowego: | | | | | | | | |
| Składnik palny [%] | 0,00 | **5,47** | 11,69 | 14,14 | 13,22 | 10,36 | 17,54 | 18,64 |
| $NH_4NO_3$ [%] | 100,00 | **94,53** | 88,31 | 85,86 | 86,78 | 89,64 | 82,46 | 81,36 |
| Gęstość m.w. d=[kg/dm$^3$] | 0,845 | **0,900** | 0,900 | 0,900 | 0,900 | 0,900 | 0,900 | 0,900 |
| Bilans tlenowy B [%] | | **0,00** | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Umowna ilość moli pierwiastków w 1 kg m.w.: | | | | | | | | |
| Węgiel | 0,00 | **3,88** | 4,513 | 4,766 | 4,411 | 2,585 | 3,834 | 5,927 |
| Wodór | 50,00 | **55,36** | 49,146 | 45,290 | 48,514 | 49,971 | 45,042 | 44,891 |
| Tlen | 37,50 | **35,45** | 33,600 | 32,974 | 33,996 | 33,597 | 32,344 | 34,727 |
| Azot | 25,00 | **23,63** | 23,069 | 21,454 | 21,683 | 23,260 | 20,604 | 22,022 |
| Inne | | | 1,003 Cl | 0,397 S<br>1,589 Cl | 0,368 P<br>1,103 Cl | 1,723 S | 0,479 S<br>0,479 P<br>0,959 Cl<br>0,479 Br | 0,848 Na |
| Skład chemiczny produktów wybuchu [mol/kg m.w.]: | | | | | | | | |
| Ditlenek węgla | 0,000 | **3,88** | 4,513 | 4,766 | 4,411 | 2,585 | 3,834 | 5,503 |
| Tlenek węgla | 0,000 | **0,00** | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0.000 |
| Woda (gaz) | 25,00 | **27,68** | 24,573 | 22,645 | 24,257 | 24,986 | 22,521 | 22,446 |
| Azot | 12,50 | **11,82** | 11,535 | 10,727 | 10,842 | 11,630 | 10,302 | 11,011 |
| Inne | 6,25 $O_2$ | | 0,502 $Cl_2$ | 0,397 $SO_2$<br>0,795 $Cl_2$ | 0,920 $P_2O_5$<br>0,552 $Cl_2$ | 1,723 $SO_2$ | 0,479 $SO_2$<br>0,240 $P_2O_5$<br>0,480 $Cl_2$<br>0,240 $Br_2$ | 0,424 $Na_2CO_3$ |
| Objętość właściwa produktów wybuchu: $V_o$ [dm$^3$/kg] | 980,44 | **972,16** | 921,566 | 880,99 | 897,382 | 916,698 | 848,353 | 873,094 |
| Ciepło tworzenia m.w.: $Q_o$ [kJ/kg] | 4571,00 | **4444,64** | 4583,976 | 5503,67 | 5156,514 | 4773,538 | 4558,547 | 4340,237 |
| Sumaryczne ciepło tworzenia produktów wybuchu: $Q_p$ [kJ/kg] | 6020,00 | **8194,82** | 7694,397 | 7447,636 | 9002,298 | 7546,1761 | 7454,042 | 8051,918 |
| Ciepło wybuchu $Q_w$ [kJ/kg] | 1449,00 | **3750,17** | 3110,421 | 1943,962 | 3845,784 | 2772,623 | 2895,495 | 3711,681 |
| Koncentracja energii: $E_v$ [kJ/dm$^3$] | 1224,41 | **3375,16** | 2799,379 | 1749,566 | 3461,206 | 2495,361 | 2605,956 | 3340,513 |
| Temperatura wybuchu: $T_w$ [K] | 1445 | **2753** | 2506 | 1835 | 2694 | 2304 | 2459 | 2839 |
| Średnie ciepło właściwe gazowych produktów wybuchu: $c_v$ [J/mol K] | 28,27 | **34,85** | 33,871 | 31,63 | 32,950 | 33,365 | 33,564 | 35,526 |
| Wykładnik adiabaty: $\kappa$ | 1,29 | **1,24** | 1,25 | 1,26 | 1,25 | 1,25 | 1,25 | 1,23 |
| Ciśnienie wybuchu: $P_w$ [MPa] | 444,03 | **893,76** | 771,114 | 540,023 | 807,575 | 705,526 | 696,540 | 827,631 |
| Idealna praca wybuchu: A [kJ/kg] | 1234,17 | **3100,00** | 2590,981 | 1613,993 | 3211,230 | 2301,277 | 2403,261 | 3025,020 |
| Energia właściwa: f [kJ/kg] | 525,48 | **993,06** | 856,793 | 600,026 | 897,305 | 783,918 | 773,933 | 919,590 |

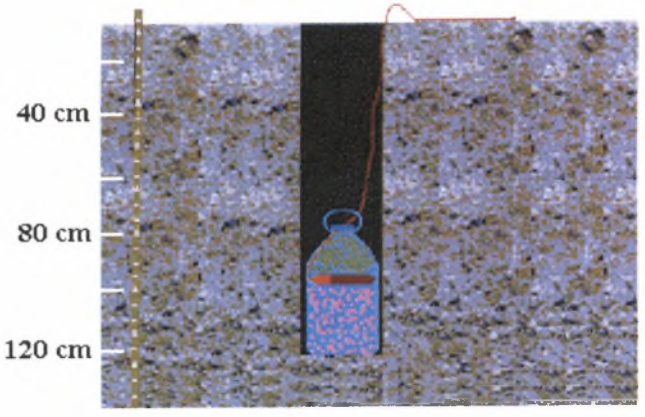
cd. tabeli 9

| Numer próbki | 9 | 10 | 11 | 12 | 15 | 16 | 17 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nazwa składnika palnego | Pyramin 65 WP | Gesaprim 50 WP | Afalon 50 WP | Gesagard 50 WP | Foschlor płynny 25 | Metox płynny 30 | Metation E-50 |
| Skład materiału wybuchowego: | | | | | | | |
| Składnik palny [%] | 10,79 | 10,49 | 12,91 | 8,74 | 23,45 | 10,33 | 12,84 |
| $NH_4NO_3$ [%] | 89,25 | 89,51 | 87,09 | 91,26 | 76,55 | 89,67 | 87,16 |
| Gęstość m.w. d=[kg/dm$^3$] | 0,900 | 0,900 | 0,900 | 0,900 | 0,900 | 0,900 | 0,900 |
| Bilans tlenowy B [%] | 0,00 | 0,00 | | | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Umowna ilość moli pierwiastków w 1 kg m.w.: | | | | | | | |
| Węgiel | 4,850 | 3,891 | 4,664 | 3,621 | 3,643 | 4,782 | 4,168 |
| Wodór | 48,481 | 51,540 | 48,710 | 52,480 | 45,546 | 49,294 | 49,115 |
| Tlen | 33,936 | 33,548 | 33,677 | 34,204 | 32,334 | 34,206 | 34,983 |
| Azot | 23,756 | 58,346 | 22,798 | 24,614 | 19,128 | 22,406 | 22,241 |
| Inne | 0,485 Cl | 0,487 Cl | 1,037 Cl | 0,362 Cl | 0,911 P<br>2,773 Cl | 0,893 Cl | 0,463 S<br>0,463 P |
| Skład chemiczny produktów wybuchu [mol/kg m.w.]: | | | | | | | |
| Ditlenek węgla | 4,850 | 3,891 | 4,664 | 3,621 | 3,643 | 4,782 | 4,168 |
| Tlenek węgla | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Woda (gaz) | 24,241 | 25,770 | 24,355 | 26,240 | 22,773 | 24,647 | 24,558 |
| Azot | 11,878 | 29,173 | 11,399 | 12,307 | 9,564 | 11,203 | 11,121 |
| Inne | 0,243 $Cl_2$ | 0,244 $Cl_2$ | 0,519 $Cl_2$ | 0,362 $SO_2$ | 0,456 P<br>1,367 Cl | 0,447 $Cl_2$ | 0,464 $SO_2$<br>1,158 $P_2O_5$ |
| Objętość właściwa produktów wybuchu: $V_o$ [dm$^3$/kg] | 923,561 | 1323,347 | 917,398 | 953,097 | 836,573 | 920,580 | 903,370 |
| Ciepło tworzenia m.w.: $Q_o$ [kJ/kg] | 4563,368 | 4620,932 | 4561,834 | 4796,492 | 4203,070 | 6142,916 | 4966,986 |
| Sumaryczne ciepło tworzenia produktów wybuchu: $Q_p$ [kJ/kg] | 7747,163 | 7737,692 | 7701,367 | 7852,02 | 7624,239 | 7818,150 | 9485,270 |
| Ciepło wybuchu $Q_w$ [kJ/kg] | 3183,795 | 3116,760 | 3139,533 | 3055,528 | 3421,169 | 1675,234 | 4528,284 |
| Koncentracja energii: $E_v$ [kJ/dm$^3$] | 2865,416 | 2805,084 | 2825,580 | 2749,975 | 3079,052 | 1507,711 | 4066,456 |
| Temperatura wybuchu: $T_w$ [K] | 2462 | 2026 | 2558 | 2406 | 2775 | 1597 | 2941 |
| Srednie ciepło właściwe gazowych produktów wybuchu: $c_v$ [J/mol K] | 35,291 | 30,090 | 33,560 | 33,690 | 33,861 | 30,792 | 35,513 |
| Wykładnik adiabaty: $\kappa$ | 1,20 | 1,28 | 1,25 | 1,25 | 1,25 | 1,27 | 1,23 |
| Ciśnienie wybuchu: $P_w$ [MPa] | 759,214 | 895,608 | 783,554 | 765,673 | 775,481 | 490,882 | 887,097 |
| Idealna praca wybuchu: A [kJ/kg] | 2464,257 | 2689,764 | 2618,371 | 2545,255 | 2849,834 | 1400,496 | 3691,438 |
| Energia właściwa: f [kJ/kg] | 843,571 | 995,120 | 870,616 | 850,748 | 861,646 | 545,425 | 985,663 |

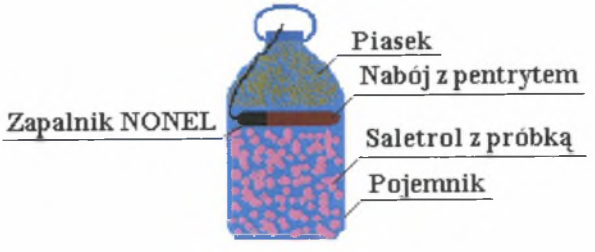
### 4.3.3. Przygotowanie odwiertów strzałowych w glebie

Celem przeprowadzenia detonacyjnego rozkładu próbek środków ochrony roślin w glebie przygotowywano odwierty strzałowe na terenie poligonu doświadczalnego Zakładów Tworzyw Sztucznych „ERG–Bieruń". Za pomocą świdrów ręcznych wykonywano w gruncie otwory o średnicy 20 cm na głębokość 120 cm. W tak przygotowanych otworach umieszczano (rys. 8) pojemniki PET z materiałem wybuchowym - Saletrolem z próbką badanego środka ochrony roślin oraz 100 g nabój pentrytu o średnicy 32 mm umieszczonego w folii jako detonator. Po uzbrojeniu tak przygotowanego ładunku w zapalnik wypełniano pojemnik piaskiem:

a)




b)




*Rys. 8. Sposób umieszczania Saletrolu ze środkiem ochrony roślin w glebie (a), Poglądowy schemat budowy naboju Saletrolu zawierającego środek ochrony roślin (b)*
*Fig. 8. Way placing the Saletrol with pesticide in soil (a), The pictorial diagram of building of charge Saletrol from pesticide (b)*

#### 4.3.4. Przeprowadzenie detonacyjnego rozkładu

Do rozkładu środków ochrony roślin metodą detonacyjnego spalania w glebie wykorzystano plastikowe pojemniki PET o średnicy 180 mm i pojemości 5 $dm^3$, do których wprowadzano materiał wybuchowy o składzie: x% $NH_4NO_3$ i y% paliwa, gdzie:

y = 1/3 · 5,47% oleju + 2/3 ·% zawartość pestycydu (wielkość odczytana z tab. 9),

x = 100% – (1/3 · 5,47% + 2/3 ·% zawartość pestycydu).

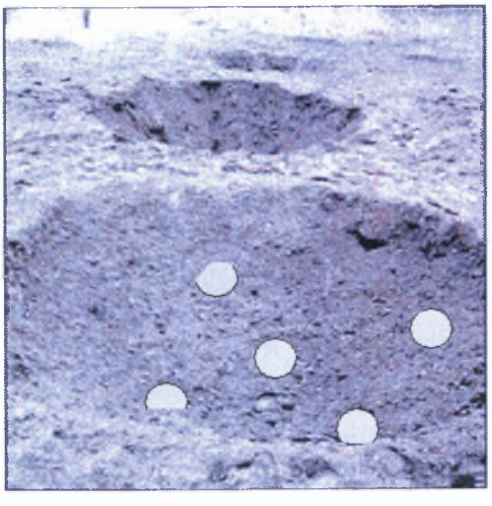
Tworzono ładunek materiału wybuchowego (Saletrolu) ze środkiem ochrony roślin o masie 2 kg. Po uzbrojeniu ładunku udarowego w zapalnik NONEL umieszczano taki ładunek w przygotowanym otworze strzałowym w gruncie na głębokości 120 cm, a następnie zabezpieczano otwór przybitką strzałową. Następnie do przewodu NONEL-a, przymocowywano spłonkę ZnT zakręconą na loncie prochowym. Tak przygotowany ładunek w otworze odpalano (rys. 9).

*Rys. 9. Obraz po zdetonowaniu – wyrzut ziemi*
*Fig. 9. After explosion – soil breakout*

### 4.3.5. Pobór próbek gleby

Po zdetonowaniu materiału wybuchowego dokonywano poboru próbek gleby [73, 102]. W powstałym po detonacji leju (rys. 10) wykonywano świdrem ręcznym pięć otworów o średnicy 10 cm i głębokości 140 cm (w stosunku do poziomu przed detonacją) (rys. 11). Wybieraną z każdego otworu glebę wysypywano na folię, dokładnie mieszano i pobierano uśrednioną próbkę do analizy. Próbki gleby przechowywano, do czasu dalszej obróbki, w warunkach obniżonej temperatury [72].

*Rys. 10. Obraz powstałego po detonacji leja*
*Fig. 10. View on the crater after explosion*



*Rys. 11. Otwory przygotowane do poboru próbek gleby*
*Fig. 11. Wells prepared for taking the probes of soil*

#### 4.3.6. Przygotowanie ekstraktów glebowych

Odważone próbki gleby (50 g) zalewano kolejno dwiema porcjami po 50 $cm^3$ chlorku metylenu i prowadzono ekstrakcję w łaźni ultradźwiękowej [3]. Ekstrakty przesączano, odparowano do sucha w wyparce próżniowej. Suchą pozostałość standaryzowano rozpuszczając ją w 10 $cm^3$ acetonu. Przygotowane próbki poddawano analizie na zawartość substancji biologicznie czynnej.

#### 4.3.7. Oznaczanie pozostałości środków ochrony roślin w glebie metodą chromatografii gazowej

Pozostałości środka ochrony roślin w ekstraktach w glebie oznaczano, tak jak w ekstraktach z piasku, metodą chromatografii gazowej, opisaną w punkcie 4.2.4., stosując kolumnę o długości 30 m. Ekstrakty z gleby oprócz ewentualnej pozostałości ś.o.r. zawierają związki organiczne, które w termicznych warunkach chromatografii gazowej są lotne. Na chromatogramach obecne są więc piki odpowiadające składnikom gleby i oznaczanym pestycydom. W przybliżeniu połowa oznaczanych związków eluuje poza zakresem elucji składników gleby. Druga połowa eluuje w tych samych lub zbliżonych czasach retencji.

W pierwszym przypadku detektor daje bezpośrednio sygnał w postaci piku i wartości liczbowej odpowiadający oznaczanemu pestycydowi, a brak tego sygnału świadczy o braku oznaczanego związku.

W drugim przypadku sygnał detektora odpowiadający związkowi oznaczanemu znajduje się albo między sygnałami odpowiadającymi składnikom gleby i po jego zidentyfikowaniu wykorzystuje się go bezpośrednio do ilościowego oznaczenia, albo czasy retencji są tak zbliżone, że dają wspólny sygnał. Ten ostatni przypadek wymaga wyliczenia z wartości wspólnej tej części, która odpowiada oznaczanemu związkowi. Przeprowadzano to metodyką znaną w chromatografii gazowej do oznaczania składników ukrytych, a opartą na proporcji pików lub sygnałów liczbowych dobranych oddzielnie dla każdego przypadku, występujących odpowiednio na chromatogramach próby ślepej i próby analizowanej. Próbą ślepą jest w omawianym przypadku ekstrakt z gleby, użytej do badań technologicznych, a próbą analizowaną jest ekstrakt z tejże gleby po wprowadzeniu do niej ś.o.r. i przeprowadzeniu rozkładu materiałem wybuchowym.

W prowadzonych badaniach seryjnych chromatogramem próby ślepej jest także chromatogram próby analizowanej, lecz z wyłączeniem odcinka obejmującego pik oznaczanego składnika oraz pik poprzedzający go i następujący po nim. Ponieważ składniki oznaczane eluują przy różnych czasach retencji, wykorzystanie tej możliwości jest realne i stosowane.

Wyliczanie wielkości sygnału składnika oznaczanego z wielkości wspólnej dla dwóch lub kilku związków oparte na proporcji przeprowadzano następująco. Na chromatogramie próby ślepej wybierano pik odniesienia o nieco oddalonym czasie retencji od czasu retencji składnika oznaczanego i posiadający wartość liczbową sygnału równą „a", oraz pik lub grupę pików, wraz z którym lub wśród których mógłby występować pik składnika oznaczanego, posiadający wartość liczbową sumy sygnałów równą „b". Stosunek liczb „a:b" ma określoną wartość. Te same piki na chromatogramie próby mają odpowiednio wartości liczbowe „c" i „d". Z proporcji a:b=c:x obliczano, jaką wartość przyjmuje „x", jeżeli próba nie zawiera oznaczanego składnika. Różnica d–x=g jest wartością liczbową ukrytego sygnału oznaczanego składnika. Ze standaryzowanego ekstraktu próby pobierano określoną objętość roztworu, wprowadzano do aparatu i wykonywano chromatogram. Dalsze postępowanie przebiegało zgodnie z przytoczonym wyżej opisem. Odczytane lub wyliczone wartości liczbowe sygnałów detektora dla oznaczanych związków wprowadzano do integratora, w którego pamięci znajdowały się parametry krzywych kalibracji. Stąd w wyniku operacji matematycznych otrzymywano wyniki oznaczeń.

#### 4.3.8. Przeprowadzenie testów biologicznych

Do przeprowadzenia testów biologicznych [21] wybrano glebę po rozkładzie detonacyjnym herbicydów; na tego typu środkach ochrony roślin możliwe było prowadzenie badań. Wykaz pestycydów, rodzaj roślin oraz sposób stosowania w testach zestawiono w tab. 10.

Tabela 10

Rodzaj roślin i sposób stosowania herbicydów

| Symbol próbki | Nazwa zwyczajowa preparatu | Sbcz | Rodzaj rośliny | Sposób stosowania |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Diuron koncentrat $C_9H_{10}Cl_2N_2O$ | Diuron | Gorczyca* Owies** | Przez korzenie, dolistnie od kiełkowania do fazy 2÷3 liści |
| 6 | DNOC 50 $C_7H_5N_2O_5Na$ | DNOK | Gorczyca* Owies** | Dolistnie od kiełkowania do fazy 2÷3 liści |
| 7 | Aretit $C_{12}H_{14}N_2O_6$ | Octan dinosebu | Gorczyca* Owies** | jw. |
| 8 | Cresopur 225 SL $C_9H_6ClNO_3S$ | Benazolina | Gorczyca* | jw. |
| 9 | Pyramin 65 WP $C_{10}H_8ClN_3O$ | Chloridazon | Gorczyca* | Przez korzenie, dolistnie od kiełkowania do fazy 2÷3 liści |
| 10 | Gesaprim 50 WP $C_8H_{14}ClN_5$ | Atrazyna | Owies** | jw. |
| 11 | Afalon 50 WP $C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$ | Linuron | Gorczyca* | jw. |
| 12 | Gesagard 50 WP $C_{10}H_{19}N_5S$ | Prometryna | Gorczyca* | jw. |
| 13 | Venzar 80 WP $C_{13}H_{18}N_2O_2$ | Lenacyl | Gorczyca* | Przez korzenie |
| 14 | Basagran 600 SL $C_{10}H_{12}N_2O_3S$ | Bentazon | Gorczyca* | Dolistnie od kiełkowania do fazy 2÷3 liści |

Gorczyca* - „Biała Nakielska", Owies** -„ Jawor"

Testy biologiczne prowadzono w trzech seriach:

- I seria

Na glebie po rozkładzie detonacyjnym herbicydów wysiano owies i gorczycę. Równolegle prowadzono próby kontrolne na ziemi kwiatowej (czystej).

- II seria

Na glebie kwiatowej (czystej) wysiano owies i gorczycę i w fazie trzeciego liścia podlewano ekstraktem z gleby po detonacyjnym rozkładzie herbicydu.

- III seria

Na glebie kwiatowej (czystej) wysiano owies i gorczycę i w fazie trzeciego liścia opryskiwano je lub podlewano korzenie wzorcowym roztworem herbicydu w zalecanych przez producenta dawkach. Wszystkie próby prowadzono równolegle, w tych samych warunkach, a rośliny trzymano w warunkach zapewniających

prawidłową wegetację. Nasiona używane do testów wyselekcjonowano (wybrano dorodne i kształtne egzemplarze), aby zapewnić najlepszą skuteczność kiełkowania.

Gorczycę, w ilości 30 nasion, wysiano w ziemi umieszczonej w plastikowych podstawkach o średnicy 14 cm i głębokości 3 cm. Do każdej serii zastosowano 7 podstawek (2 kontrolne). Po wykiełkowaniu roślin (w fazie 2 liścienia) usunięto słabe sztuki, zostawiając 25 najdorodniejszych roślin. Taką ilość nasion wysiewano w I serii.

Owies, w ilości 18 nasion, wysiano w podobny sposób jak gorczycę. Po wykiełkowaniu roślin usunięto egzemplarze słabe i do badań pozostawiono 15 najdorodniejszych okazów. Taką ilość nasion wysiano w I serii.

### 4.4. Detonacyjny rozkład DNOC w skale

W kopalniach odkrywkowych stosuje się strzelanie otworami wiertniczymi (rys. 12) – jest to metoda detonacyjnego urabiania skały, przy której ładunki materiału wybuchowego umieszcza się w otworach o średnicy >60 mm i długości co najmniej 10 m. Przy obliczeniach parametrów tego strzelania istotną wielkością jest zabiór „z" (linia najmniejszego oporu - najmniejsza odległość od środka ładunku do odsłoniętej płaszczyzny), odległość „m" między otworami, długość „l" i średnica „d" otworów oraz wielkość ładunku „Q". Zabiór dla otworów w ścianach zbliżonych do pionowych ($\alpha$=75÷90 $^{o}$) oblicza się ze wzoru:

$$z_o = \frac{\sqrt{(l - 22 \cdot d) \cdot c}}{q \cdot m \cdot H}, \tag{4.24}$$

gdzie:

$z_o$ – zabiór obliczeniowy, m,

l – długość otworu, m,

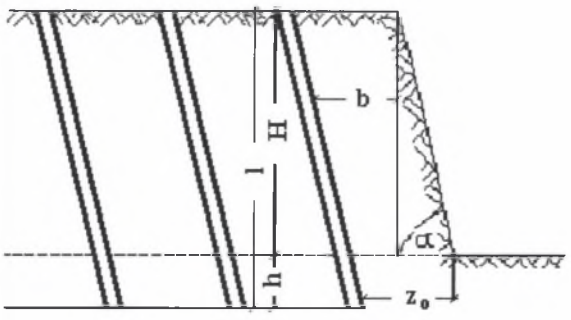
d – średnica otworu, m,

c – pojemność 1 m otworu, kg,

q – jednostkowe zużycie materiału wybuchowego (tab. 11),

m – względne odległości między otworami (m = 0,9 do 1,4),

H – wysokość ściany, m.




*Rys. 12. Otwory w skale:*
*$z_o$ – zabiór obliczeniowy, h – przewiert, l – długość otworu, H – wysokość przodka, b – odległość osi otworu od górnej krawędzi ociosu, α - kąt nachylenia ociosu*
*Fig. 12. Drill holes in rock:*
*$z_o$ – analytical web, h – rebore, l – length of the hole, H – height of the face, b – distance from the hole axis to upper edge of side wall, α – inclination angle of side wall*

Tabela 11

Jednostkowe zużycie materiału wybuchowego q [94]

| Rodzaj skały | q [kg/m$^3$] | Rodzaj skały | q [kg/m$^3$] |
|---|---|---|---|
| Less, glina | 0,21÷0,24 | Łupki gliniaste | 0,24÷0,29 |
| Iły zwarte | 0,21÷0,26 | Wapień, piaskowce | 0,26÷0,42 |
| Gips | 0,21÷0,26 | Granit | 0,32÷0,45 |
| Zlepieńce wapienne | 0,25÷0,29 | Bazalt, andezyt | 0,37÷0,63 |

Odległość między otworami jednego szeregu określa wzór:

$$\alpha = m \cdot z_o, \tag{4.25}$$

gdzie:

α – rzeczywista odległość między otworami, m,

m – względna odległość między otworami (m =1,4),

$z_o$ – zabiór obliczeniowy, m.

Długość i średnicę otworów oblicza się uwzgledniając kąt ociosu, gęstość skały i gęstość ładunku. Wielkość ładunku w otworach oblicza się, mnożąc rzeczywistą objętość rozsadzanej skały przez wskaźnik jednostkowego zużycia materiału wybuchowego właściwy dla danych warunków. Można przyjąć, że wskaźnik ten jest równy „q", tj. wskaźnikowi jednostkowego zużycia materiału wybuchowego, i zastosować wzór:

$$Q = q \cdot m \cdot z_o^2 \cdot H\,, \tag{4.26}$$

gdzie:

Q – wielkość ładunku w otworze, kg,

$q$ – jednostkowe zużycie materiału wybuchowego (odczytane z tabeli), kg/m$^3$.

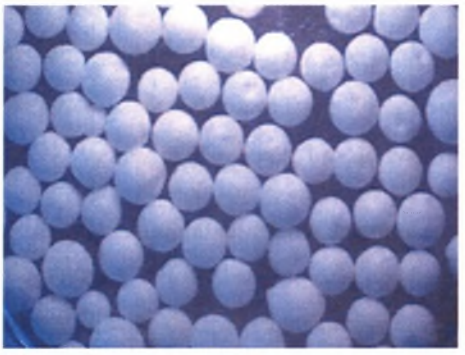
Materiał wybuchowy umieszcza się w otworach strzałowych, które wykonuje się mechanicznie za pomocą wiertnic obrotowo-udarowych. Ładunki materiału wybuchowego rozmieszcza się równolegle do odkrytej ściany kruszonego masywu skalnego w jednym lub kilku rzędach. W otworze strzałowym 2/3 długości otworu powinien zajmować ładunek materiału wybuchowego; górną 1/3 część otworu wypełnia i uszczelnia przybitka. Każdy rząd otworów wysadza się jednocześnie.

#### 4.4.1. Unieszkodliwianie DNOC w otworach strzałowych w kamieniołomie

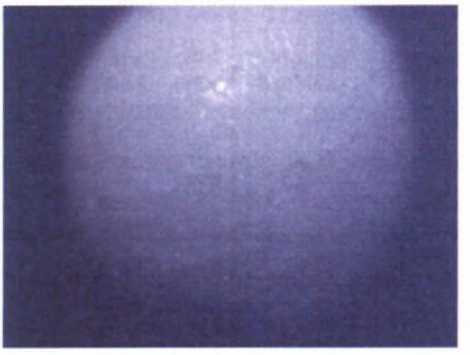
Unieszkodliwianie DNOC w otworach strzałowych przeprowadzono w warunkach praktycznego urabiania skał przy wydobywaniu wapienia jurajskiego w Zakładzie Górniczym Cementownia „Małogoszcz" SA w Małogoszczy (rys. 13).

*Rys. 13. Widok kamieniołomu przed odstrzałem ładunków Saletrolu z DNOC*
*Fig. 13. View of quarry before shot of charge Saletrol with DNOC*

Do jednego otworu strzałowego wprowadzano 100 kg Saletrolu zawierającego DNOC. Stosowano saletrę granulowaną porowatą o chłonności oleju 7,5%. Do DNOC wprowadzano olej i nanoszono na saletrę amonową przez mieszanie według składu podanego w punkcie 4.3.4. Otrzymano Saletrol o gęstości 0,900 kg/dm$^3$. Obrazy mikroskopowe tych materiałów (saletry amonowej porowatej, DNOC i Saletrolu) przedstawiono na rysunkach 14÷19.



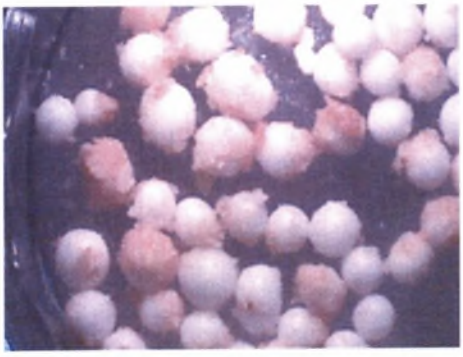
*Rys. 14. Obraz mikroskopowy azotanu amonu (powiększenie 10x)*
*Fig. 14. Microscopic image of ammonium nitrate (magnification 10x)*



*Rys. 15. Obraz mikroskopowy azotanu amonu (powiększenie 60x)*
*Fig. 15. Microscopic image of ammonium nitrate (magnification 60x)*

*Rys. 16. Obraz mikroskopowy DNOC (powiększenie 10x)*
*Fig. 16. Microscopic image of DNOC (magnification 10x)*

*Rys. 17. Obraz mikroskopowy DNOC (powiększenie 60x)*
*Fig. 17. Microscopic image of DNOC (magnification 60x)*



*Rys. 18. Obraz mikroskopowy Saletrolu (powiększenie 10x)*
*Fig. 18. Microscopic image of Saletrol (magnification 10x)*

*Rys. 19. Obraz mikroskopowy Saletrolu (powiększenie 60x)*
*Fig. 19. Microscopic image of Saletrol (magnification 60x)*

Na dno otworu wprowadzano ładunek Emulinitu uzbrojony zapalnikiem NONEL. Saletrol ze środkiem ochrony roślin sypano luzem; na górnej warstwie kolumny Saletrolu umieszczano dla niezawodności odstrzału nabój Emulinitu uzbrojony zapalnikiem NONEL z większym opóźnieniem zaininicjowania, a następnie wykonano przybitkę. Tak przygotowane uzbrojone ładunki podłączano do linii strzałowej i detonowano. Wygląd urobku otrzymanego po odstrzale przedstawiono na rys. 20.

*Rys. 20. Widok urobku po odstrzale ładunków Saletrolu z DNOC*
*Fig. 20. View of the output after firing Saletrol with DNOC charges*

Po zakończeniu prac strzałowych przystąpiono do poboru próbek do analizy (rys. 21). Skałę pobrano z kilku miejsc tendencyjnie (bezpośrednio w sąsiedztwie pozostałości zapalnika – zakładając, że może tam być największe stężenie substancji biologicznie czynnej, gdyby nie doszło do jej całkowitego rozkładu).

*Rys. 21. Pobór próbek skały do analizy*
*Fig. 21. Taking rock probes for analyse*

**4.4.2. Ekstrakcja pozostałości DNOC z urobku skalnego i jego oznaczenie**

Ekstrakcję próbek pokruszonych skał pobranych po odstrzale prowadzono jako „ekstrakcję wprost" (działanie bezpośrednio na skałę) - zalewano acetonem i prowadzono ekstrakcję w łaźni ultradźwiękowej [3]. Ekstrakty przesączano, odparowano do sucha w wyparce próżniowej. Suchą pozostałość standaryzowano rozpuszczając ją w acetonie. Przygotowane próbki poddawano analizie na zawartość substancji biologicznie czynnej za pomocą chromatografii gazowej, tak jak w ekstraktach z gleby i piasku (opis według punktów 4.2.4 i 4.3.6).

### 4.5. Detonacyjny rozkład Roztoczolu extra płynnego 8, Enolofosu 500 EC, Sadoplonu 75 WP i Diuronu koncentratu w skale

Przeprowadzając rozkład pestycydów: Roztoczol extra płynny 8, Enolofos 500 EC, Sadoplon 75 WP i Diuron koncentrat w glebie, otrzymano w analizowanych próbkach pozostałości substancji biologicznie czynnej na poziomie przekraczającym znacznie progi granicy oznaczalności. Wartości te wynosiły odpowiednio:

- Roztoczol extra pł. 8 – 31,5 i 33,3 mg/kg,
- Enolofos 500 EC – 9,8 i 16,6 mg/kg,
- Sadoplon 75 WP – 16,8 i 17,1 mg/kg,
- Diuron koncentrat – 22,2 i 20,2 mg/kg.

W związku z tym pestycydy te poddano rozkładowi w warunkach praktycznego urabiania skał, a więc w najbardziej korzystnych dla detonacyjnego rozkładu. Sposób unieszkodliwiania ww. pestycydów był identyczny, jak opisano w punkcie 4.4.1, a przygotowanie próbek do analizy zgodne z opisem w punkcie 4.4.2.

# 5. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

## 5.1. Wyniki badań z rozkładu środków ochrony roślin materiałami wybuchowymi w bloku ołowianym

Ekstrakty pozostałości znajdującej się w otworze bloku ołowianego zawierają pozostałość z dużym stopniem rozkładu związku biologicznie czynnego. Wyniki oznaczeń zawartości pozostałości substancji biologicznie czynnej (sbcz) przedstawiono w tab. 12÷15.

Tabela 12

Wyniki oznaczeń pozostałości Diuronu po rozkładzie w bloku ołowianym

| Symbol próbki | Zawartość pozostałości [mg/kg] | Stopień rozkładu [%] |
|---|---|---|
| 1/I | 35621,9 | > 99,99 |
| 1/I a | 6557,3 | > 99,99 |
| 1/II | 19698,9 | > 99,99 |
| 1/II a | 136,3 | > 99,99 |
| 1/III | 3976,5 | > 99,99 |
| 1/III a | 12190,9 | > 99,99 |

Największą zawartość substancji biologicznie czynnej oznaczono w próbce 1/I, a najmniejszą w 1/II a. Wszystkie próbki tej serii cechuje wysoki stopień rozkładu > 99,99%.

Tabela 13

Wyniki oznaczeń pozostałości Tetradifonu po rozkładzie w bloku ołowianym

| Symbol próbki | Zawartość pozostałości [mg/kg] | Stopień rozkładu [%] |
|---|---|---|
| 2/I | 4567,9 | 99,51 |
| 2/II | 123309,9 | 99,82 |
| 2/II a | 5659,0 | 99,56 |
| 2/III | 7476,3 | 99,86 |
| 2/III a | 8258,7 | 99,92 |

Największą ilość zawartości substancji biologicznie czynnej oznaczono w próbce 2/II, a najmniejszą w 2/I. Stopień rozkładu tej próbki był też najmniejszy. Wszystkie próbki z tej serii oznaczeń miały stopień rozkładu powyżej 99,5%.

Tabela 14

Wyniki oznaczeń pozostałości Chlorfenwinfosu po rozkładzie w bloku ołowianym

| Symbol próbki | Zawartość pozostałości [mg/kg] | Stopień rozkładu [%] |
|---|---|---|
| 3/I | 9776,5 | 99,98 |
| 3/II | < 1,73 | > 99,99 |
| 3/II a | 6531,4 | 99,98 |
| 3/III | 11195,1 | 99,95 |
| 3/III a | 11728,6 | 99,96 |

Największą zawartość substancji biologicznie czynnej stwierdzono w próbce 3/III, a najmniejszą w 3/II i miała ona najwyższy stopień rozkładu – 99,99%.

Tabela 15

Wyniki oznaczeń pozostałości Thiuramu po rozkładzie w bloku ołowianym

| Symbol próbki | Zawartość pozostałości [mg/kg] | Stopień rozkładu [%] |
|---|---|---|
| 4/I | < 1300 | > 99,86 |
| 4/I a | 2800 | < 99,7 |
| 4/II | > 1500 | < 99,7 |
| 4/II a | 550 | < 99,5 |
| 4/III | > 2800 | > 99,8 |
| 4/III a | 1400 | > 99,89 |

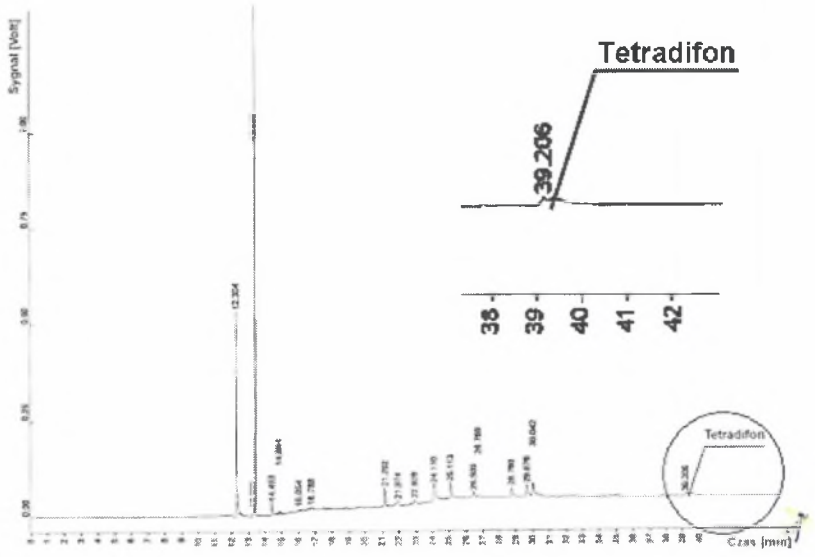
Największą zawartość substancji biologicznie czynnej stwierdzono w próbce 4/III, a najmniejszą w 4/II a – miała ona też najmniejszy stopień rozkładu. Próbki tej serii cechuje stopień rozkładu poniżej 99,9%.

Reasumując wyniki oznaczeń pozostałości substancji biologicznie czynnej po rozkładzie detonacyjnym środków ochrony roślin w bloku ołowianym, należy stwierdzić, że metoda niekonwencjonalna unieszkodliwiania odpadowych pestycydów jest możliwa do zastosowania. Świadczy o tym wysoki stopień rozkładu (99,50÷99,99%), jaki uzyskano dla wytypowanych pestycydów. Nie stwierdzono znaczącego wpływu dodatku saletry amonowej porowatej na stopień rozkładu. Jedynie taką zależność zaobserwowano w przypadku Chlorfenwinfosu – stopień rozkładu rośnie wraz ze wzrostem ilości saletry amonowej. Zastosowanie ww. metody w skali przemysłowej jest mało ekonomiczne (wysoki koszt stosowanych materiałów wybuchowych). Uzyskane wyniki uzasadniają podejmowanie dalszych prac w oparciu o ciepło uzyskane z detonacji.

### 5.2. Detonacyjny rozkład środków ochrony roślin w piasku

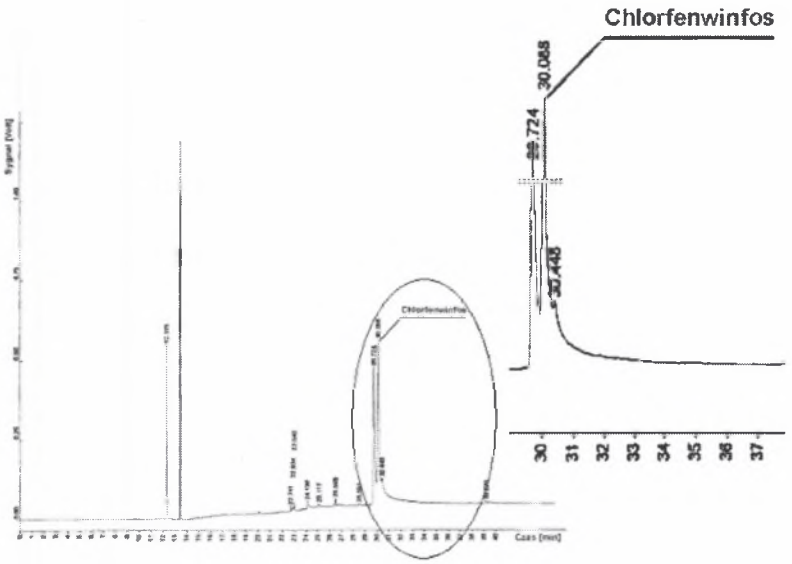
Ekstrakty pozostałości środka ochrony roślin z piasku oprócz składnika oznaczanego zawierają kilkanaście zanieczyszczeń o bardzo małym udziale procentowym. Taka zawartość składników w ekstrakcie w zasadzie nie przeszkadza w rozdziale chromatograficznym i w ilościowym oznaczaniu danego pestycydu. W osłonie piasku przeprowadzono detonacyjny rozkład czterech preparatów i oznaczono zawartości pozostałości.

Tetradifon eluuje po składnikach pochodzących z piasku przy czasie retencji $t_R$=39,206. Na chromatogramie widoczny jest odpowiadający mu pik oraz obecny jest wydruk wartości sygnału detektora. Na rys. 22 przedstawiono chromatogram z oznaczenia Tetradifonu.



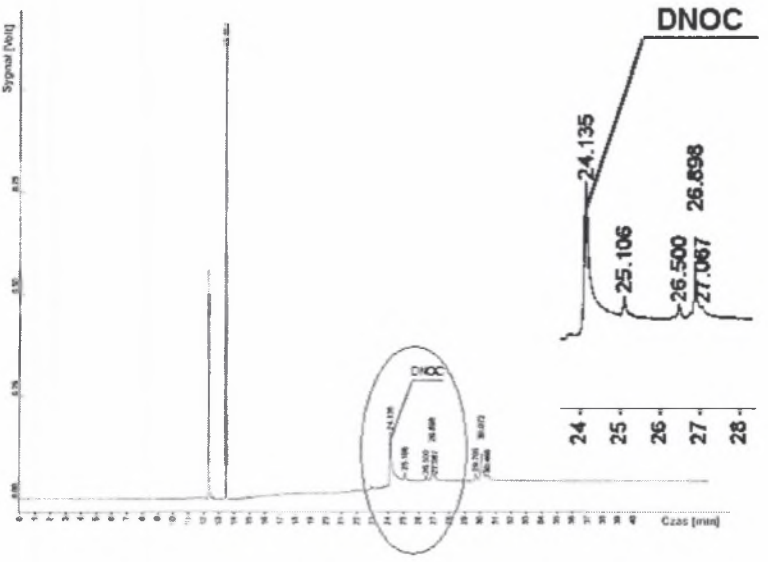

*Rys. 22. Chromatogam z oznaczania pozostałości Tetradifonu w ekstrakcie z piasku; $t_R$ = 39,206 – Tetradifon*
*Fig. 22. Chromatogram from determination of Tetradifon' residues in sand exstract; $t_R$ = 39,206 – Tertradifon*

Chlorfenwinfos eluuje między składnikami piasku przy $t_R$=30,088. Chromatogram zawiera odpowiadający mu pik i wydruk wartości sygnału detektora. Na rys. 23 przedstawiono chromatogram z oznaczenia pozostałości Chlorfenwinfosu.



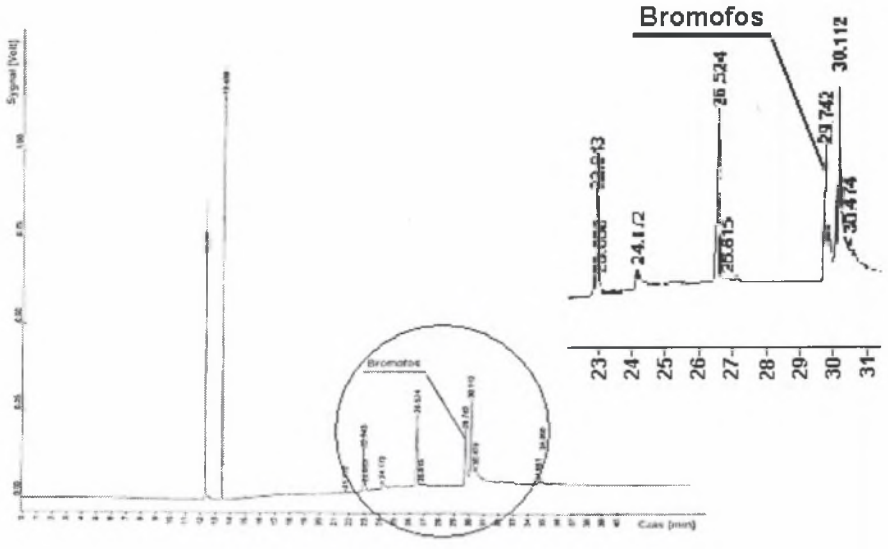

*Rys. 23. Chromatogram z oznaczania pozostałości Chlorfenwinfosu w ekstrakcie z piasku; $t_R$ = 30,088 – Chlorfenwinfos*
*Fig. 23. Chromatogram from determination of Chlorfenvinfos' residues in sand exstract; $t_R$ = 30,088 – Chlorfenvinfos*

DNOC eluuje przy $t_R$=24,135 przed niewielkimi zanieczyszczeniami piasku. Odpowiadający mu pik i wydruk sygnału detektora obecne są na chromatogramie. Na rys. 24 pokazano chromatogram tej analizy.




*Rys. 24. Chromatogram z oznaczania pozostałości DNOC w ekstrakcie z piasku; $t_R$ = 24,135 – DNOC*
*Fig. 24. Chromatogram from determination of DOC' residues in sand exstract; $t_R$ = 24,135 – DNOC*

Bromofos eluuje z kolumny przy $t_R$=29,742 między niewielkimi zanieczyszczeniami piasku. Na chromatogramie obecny jest odpowiadający mu pik i wydruk wielkości sygnału detektora. Na rys. 25 przedstawiono chromatogram z oznaczenia.




*Rys. 25. Chromatogram z oznaczania pozostałości Bromofosu w ekstrakcie z piasku;*
*$t_R$ = 29,742 – Bromofos*
*Fig. 25. Chromatogram from determination of Bromophos' residues in sand exstract;*
*$t_R$ = 29,742 – Bromophos*

Wyniki oznaczeń pozostałości środków ochrony roślin po detonacyjnym rozkładzie w piasku zestawiono w tab. 16.

Tabela 16

Wyniki oznaczeń pozostałości środków ochrony roślin po rozkładzie w piasku

| Symbol próbki | Preparat | Sbcz. | Wynik [mg/kg] | Uwagi |
|---|---|---|---|---|
| 2 | Roztoczol extra pł. 8 | Tetradifon | 0,07 | go = 1,0 mg/kg |
| 3 | Enolofos 500 EC | Chlorfenwinfos | 117,2 | go = 3,5 mg/kg |
| 5 | Nexion EC 40 | Bromofos | 54,8 | go = 1,0 mg/kg |
| 6 | DNOC 50 | DNOC | 90,5 | go = 1,5 mg/kg |

go – granica oznaczalności

Reasumując wyniki uzyskane z rozkładu wytypowanych pestycydów za pomocą materiału wybuchowego heterogenicznego przy odstrzale naboju w komorze w osłonie piasku, należy zauważyć, że występuje duża pozostałość nierozłożonych pestycydów. Dla trzech pestycydów (Enolofos 5000 EC, DNOC 50 oraz Nexion EC 40) pozostałość po rozkładzie wynosiła od 54,8÷117,2 mg sbcz/kg nośnika (piasku). Tłumaczyć to należy niekorzystnymi warunkami detonacji (słaby opór otoczki materiału wybuchowego – piasku oraz mała średnica naboju).

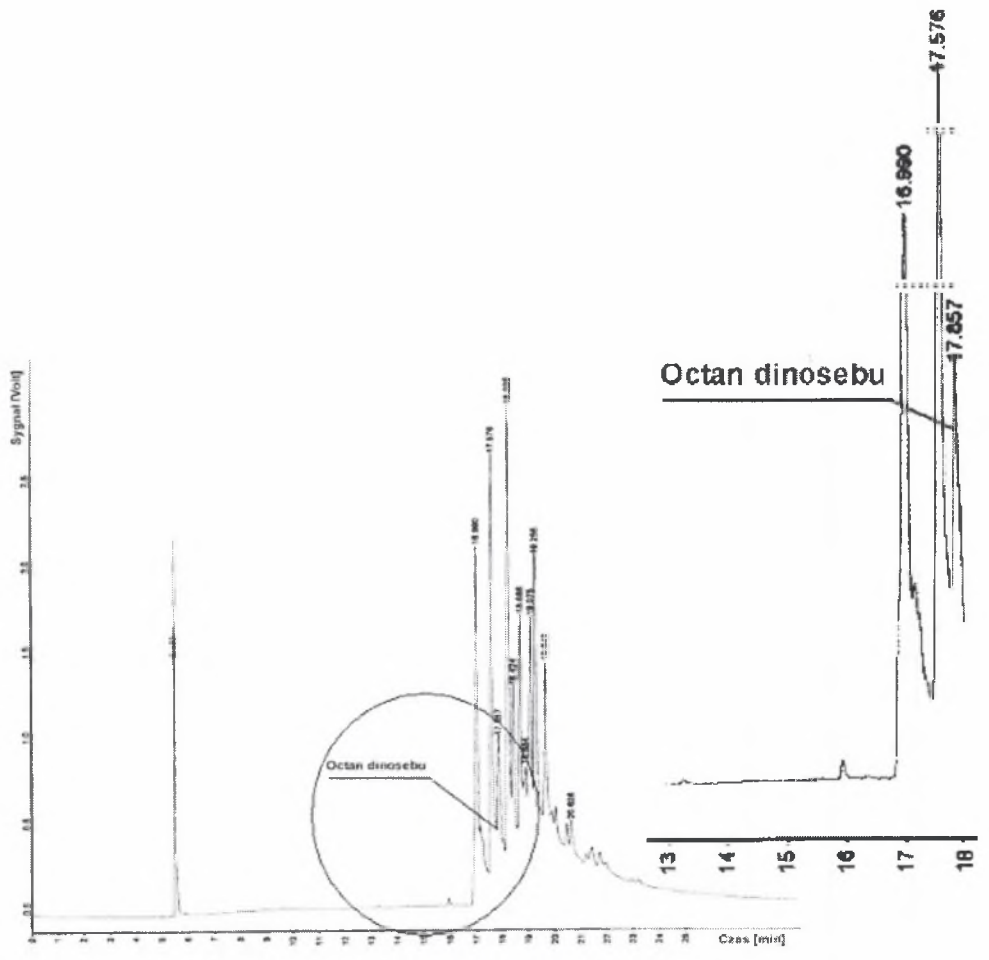
Uzyskane wyniki motywują do przeprowadzenia rozkładu w warunkach, w których przebieg detonacji jest korzystniejszy (wartość fali detonacyjnej jest większa od wartości fali retonacyjnej). Korzystny wpływ na takie zjawisko ma większa bezwładność środowiska i większa średnica naboju.

### 5.3. Detonacyjny rozkład środków ochrony roślin w glebie

Analityczne metody chromatografii gazowej pozwalają prześledzić efekty detonacyjnego rozkładu środków ochrony roślin poprzez umożliwienie oznaczenia zawartości pozostałości w środowisku, w którym przeprowadzono detonację. Analiza może być utrudniona w tych przypadkach, w których oznaczany składnik eluuje w zakresie czasów retencji lotnych związków organicznych występujących w glebie i z niej wyekstrahowanych wraz z ewentualną pozostałością pestycydu. Sposób wyliczenia wielkości ukrytego sygnału składnika oznaczanego z sumy sygnałów tegoż składnika i przeszkadzających zanieczyszczeń opisano w części doświadczalnej. Analizie poddano próby z ekstrakcji obojętnej i z ekstrakcji kwaśnej.

Poniżej przytoczono uwagi o oznaczaniu pozostałości poszczególnych środków ochrony roślin w glebie i pokazano charakterystyczne chromatogramy z wybranych analiz. Wszystkie czasy retencji $t_R$ podane w opisach i na chromatogramach są wyrażone w minutach.

Octan dinosebu eluowałby przy czasie retencji $t_R$=17,651 pomiędzy składnikami gleby. Na rys. 26 pokazano chromatogram z zaznaczeniem parametru retencji tego związku.




*Rys. 26. Chromatogram z oznaczania pozostałości Octanu dinosebu w próbie z kwaśnej ekstrakcji gleby; $t_R$ = 17,651 – Octan dinosebu*

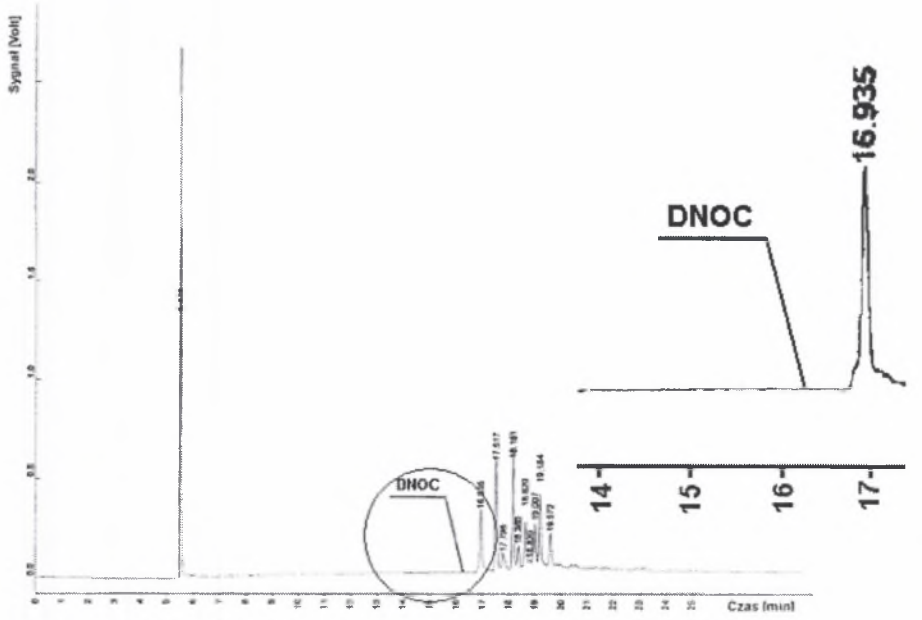
*Fig. 26. Chromatogram from Dinoseb acetate' residues in probe of acid extraction of soil; $t_R$ = 17,651 - Dinoseb acetate*

Widoczny jest brak odpowiadającego mu piku. W wydruku z analizy brak jest także sygnału detektora dla tego czasu retencji. Świadczy to, że w próbie brak jest pozostałości Octanu dinosebu w ilości powyżej granicy oznaczalności.

Tetradifon eluuje wraz ze składnikami gleby. Jego czas retencji $t_R$=18,913. Wielkość ukrytego sygnału liczbowego wyliczono z proporcji sygnałów detektora odpowiadających pikowi odniesienia przy retencji $t_R$=18,174 i pikowi z obszaru Tetradifonu, uwzględniając chromatogram próby ślepej i próby analizowanej. W ekstraktach znaleziono niewielkie ilości pozostałości Tetradifonu.

Chlorfenwinfos eluuje przy $t_R$=18,978 na schodzącym zboczu piku składnika gleby. Jego sygnał liczbowy wyliczono z proporcji sygnałów odpowiadających pikowi odniesienia przy $t_R$=18,165 i pikowi z obszaru elucji związku oznaczanego, uwzględniając chromatogram próby ślepej i próby analizowanej. Tak w próbie z ekstrakcji obojętnej, jak i kwaśnej znajdują się małe ilości pozostałości pestycydu.

DNOC eluuje przy $t_R$=16,104 przed składnikami gleby i oznaczenie go nie stwarza trudności. Na rys. 27 przedstawiono chromatogram z zaznaczeniem czasu retencji, przy którym składnik ten eluowałby. Tak obojętne, jak i kwaśne ekstrakty gleby nie zawierają pozostałości tego związku.




*Rys. 27. Chromatogram z oznaczania pozostałości DNOC w próbie z obojętnej ekstrakcji gleby; $t_R$ = 16,104 – DNOC*

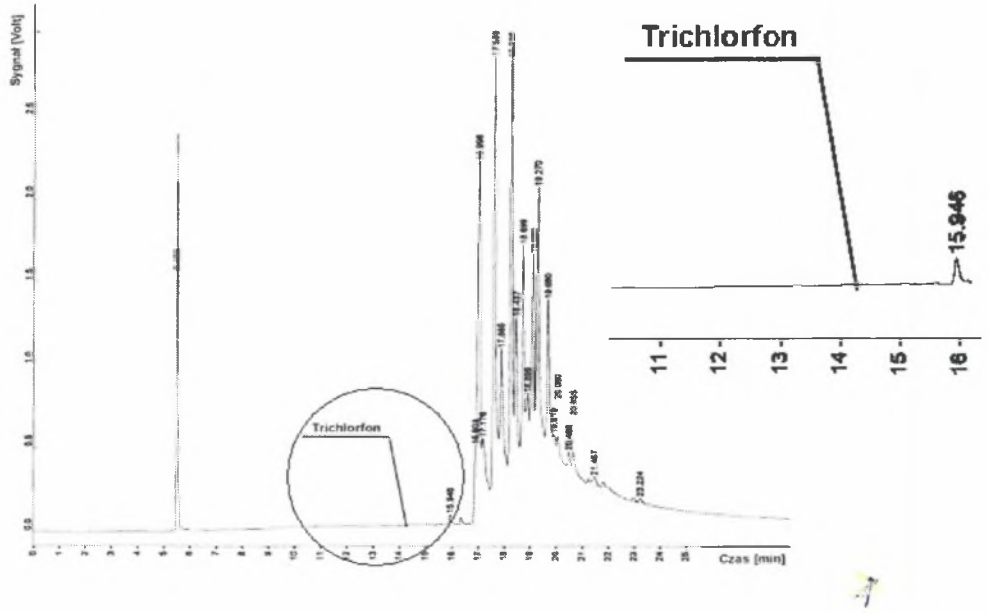
*Fig. 27. Chromatogram from determination of DNOC' residues in probe of neutral extraction of soil; $t_R$ = 16,104 – DNOC*

Fozalon eluuje przy $t_R$=7,134 przed składnikami gleby, co ułatwia wykonanie oznaczenia. Na chromatogramach ekstraktów nie występuje pik odpowiadający temu związkowi. Gleba nie zawiera więc pozostałości tego pestycydu w ilości powyżej granicy oznaczalności.

Metiokarb eluuje z kolumny przed składnikami gleby przy $t_R$=15,627. Na chromatogramach brak jest piku odpowiadającego temu pestycydowi, a także brak jest wydruków wartości sygnału detektora. Gleba nie zawiera pozostałości Metiokarbu.

Mefosfolan eluuje przy $t_R$=19,052 wraz z grupą składników gleby. Odpowiadający mu, ukryty sygnał detektora wyliczono z proporcji sygnału należącego do piku odniesienia przy $t_R$=18,197 i sumy sygnałów należących do pików $t_R$=19,047 i $t_R$=19,225, znajdujących się na chromatogramach próby ślepej i prób analizowanych.

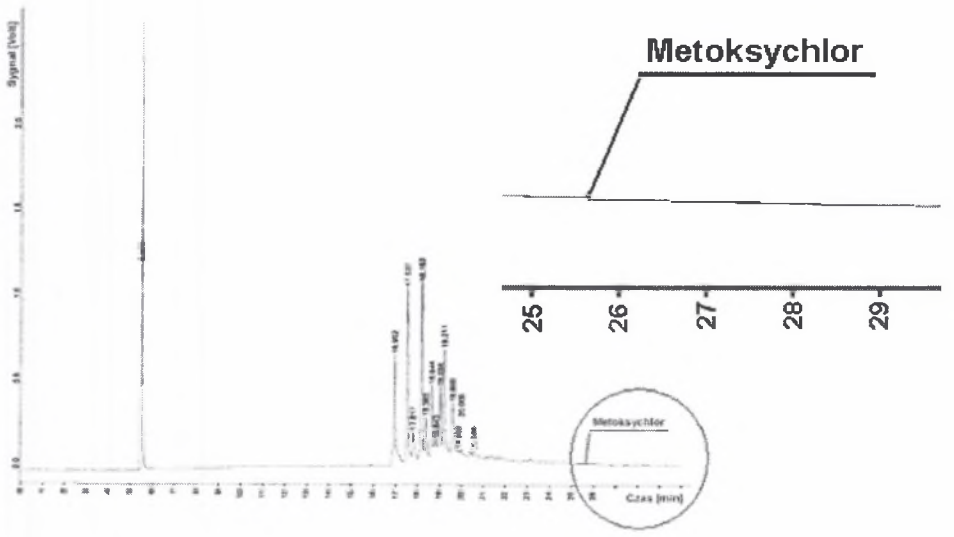
Trichlorfon eluuje z kolumny przy $t_R$=14,244 przed składnikami gleby. Oznaczenie związku nie stwarza trudności. Na rys. 28 pokazano przykładowy chromatogram, na którym oznaczono parametr retencji związku.




*Rys. 28. Chromatogram z oznaczania pozostałości Trichlorfonu w próbie z obojętnej ekstrakcji gleby; $t_R$ = 14,244 – Trichlorfon*

*Fig. 28. Chromatogram from determination of Trichlorfon' residues in probe of neutral extraction of soil; $t_R$ = 14,244 – Trichlorfon*

Metoksychlor eluuje przy czasie retencji $t_R$=25,572 po składnikach gleby. Z oznaczenia pozostałości tego związku w glebie przedstawiono na rys. 29 chromatogram z zaznaczeniem parametru retencji.



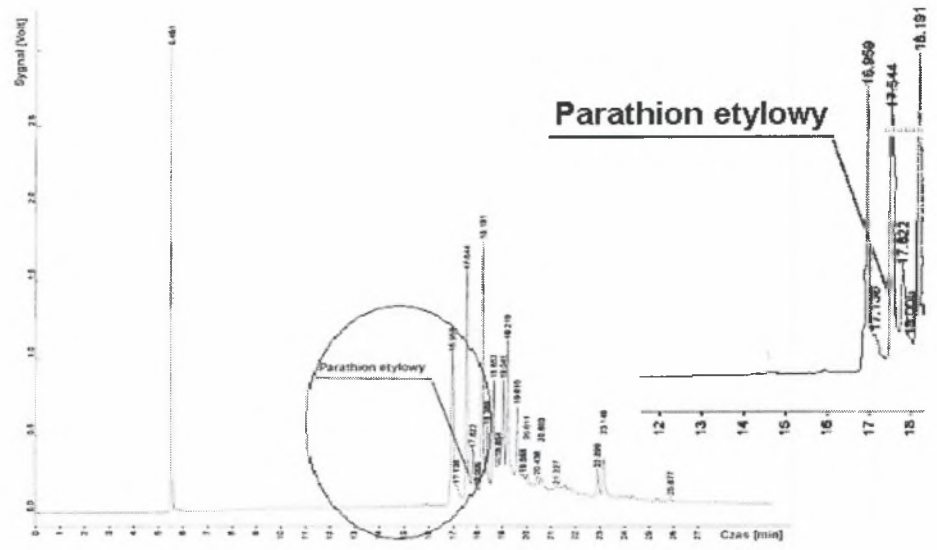

*Rys. 29. Chromatogram z oznaczania pozostałości Metoksychloru w próbie z obojętnej ekstrakcji gleby; $t_R$ = 25,572 – Metoksychlor*

*Fig. 29. Chromatogram from determination of Methoxychlor' residues in probe of neutral extraction of soil; $t_R$ = 25,572 – Metoksychlor*

Parathion etylowy eluuje między składnikami gleby przy czasie retencji $t_R$=17,698. Odpowiadający mu ukryty sygnał detektora wyliczono ze stosunku sygnału piku odniesienia przy $t_R$=18,191 do sumy sygnałów pików przy $t_R$=17,544 i $t_R$=17,822 leżących w obszarze elucji Parathionu etylowego, uwzględniając chromatogramy próby ślepej i prób analizowanych. Na rys. 30 przedstawiono chromatogram z oznaczenia tego związku pokazując jego czas wypływu z kolumny.

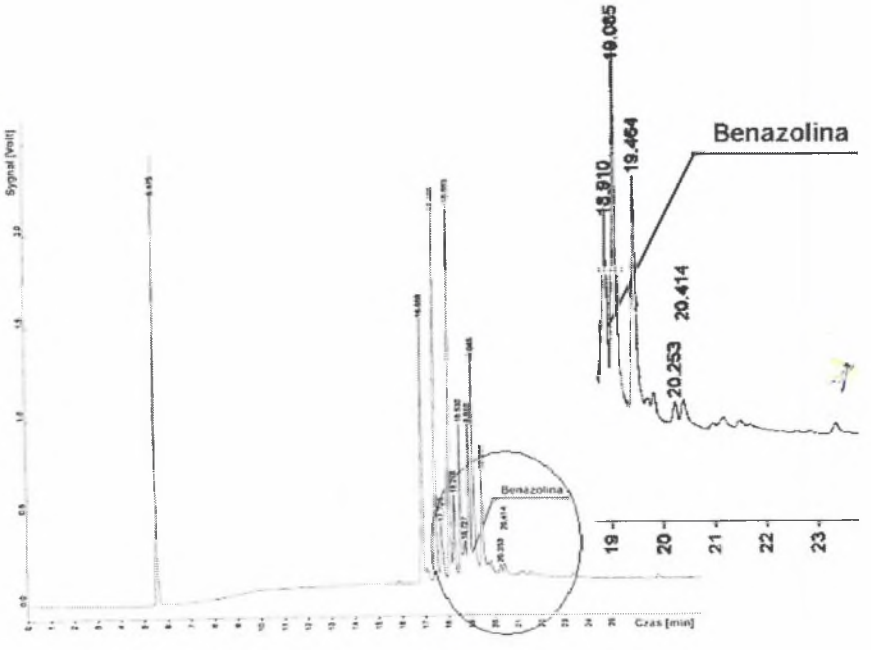
Benazolina eluuje w grupie składników gleby przy $t_R$=18,979. Oznaczenie pozostałości związku przeprowadzono poprzez wyliczenie sygnału z proporcji wartości piku odniesienia przy $t_R$=18,083 do wartości pików z obszaru elucji Benazoliny, uwzględniając chromatogramy próby ślepej i prób analizowanych.

Na rys. 31 pokazano chromatogram z oznaczenia związku w próbie z ekstrakcji obojętnej, a na rys. 32 chromatogram próby z ekstrakcji kwaśnej.



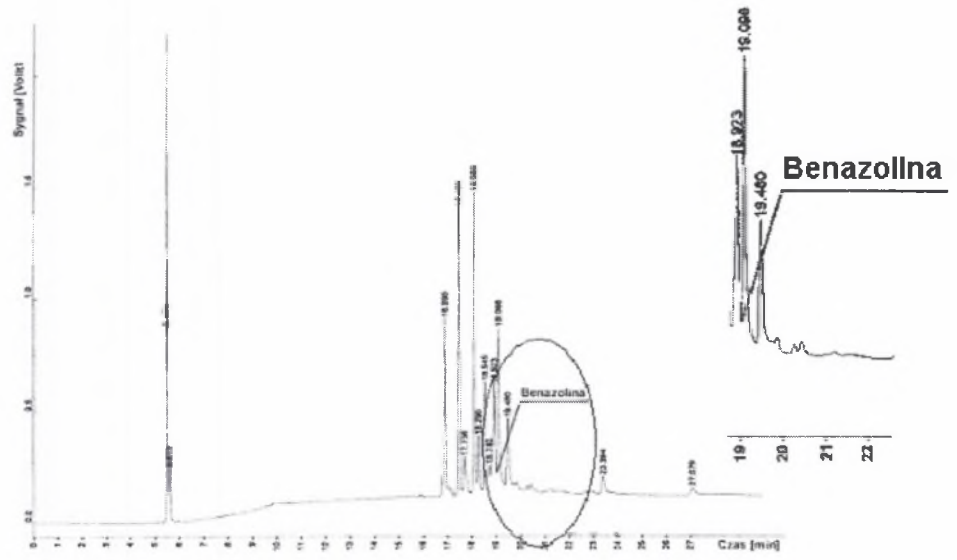

*Rys. 30. Chromatogram z oznaczania pozostałości Parathionu etylowego w próbie z obojętnej ekstrakcji gleby; $t_R$ = 17,698 – Parathion etylowy*

*Fig. 30. Chromatogram from determination of Ethyl parathion' residues in probe of neutral extraction of soil; $t_R$ = 17,698 – Ethyl parathion*




*Rys. 31. Chromatogram z oznaczania pozostałości Benazoliny w próbie z obojętnej ekstrakcji gleby; $t_R$ = 18,979 – Benazolina*

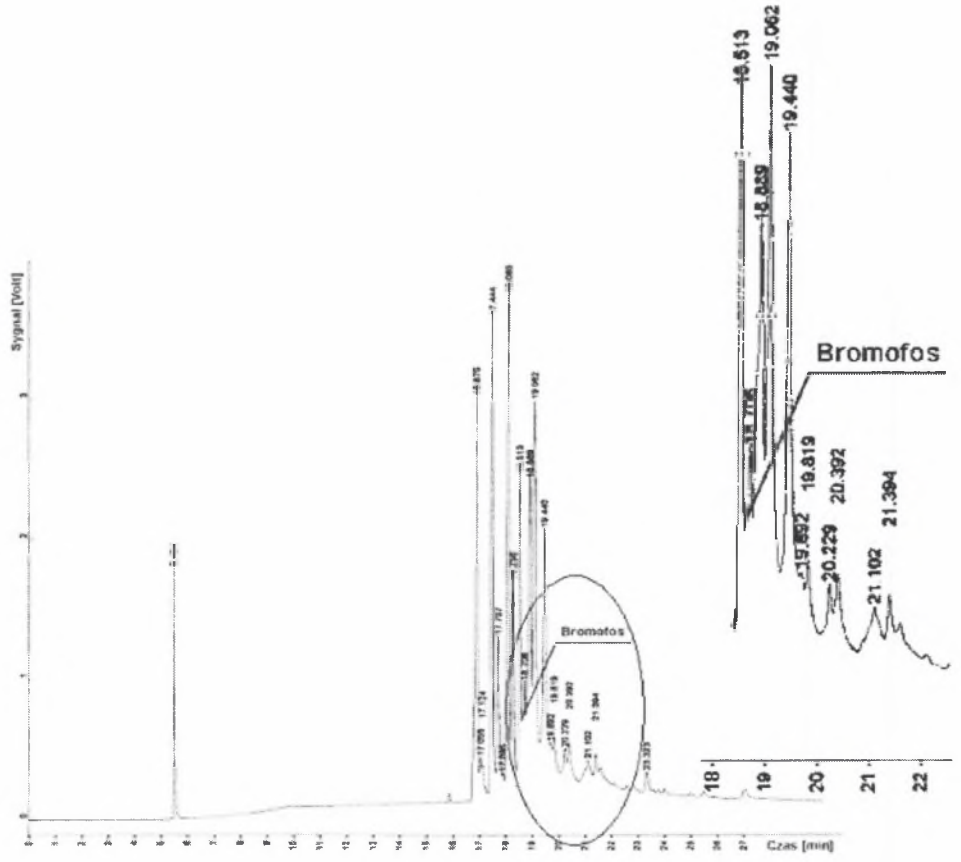
*Fig. 31. Chromatogram from determination of Benazolin' residues in probe of neutral extraction of soil; $t_R$ = 18,979 – Benazolin*




*Rys. 32. Chromatogram z oznaczania pozostałości Benazoliny w próbie z kwaśnej ekstrakcji gleby; $t_R$ = 18,979 – Benazolina*
*Fig. 32. Chromatogram from Benazolin' residues in probe of acid extraction of soil; $t_R$ = 18,979 – Benazolin*

Bromofos eluuje z kolumny przy $t_R$=18,678 w grupie składników gleby. Ukryty sygnał związku wyliczono z proporcji wartości piku odniesienia przy $t_R$=18,065 do sumy wartości pików przy $t_R$=18,513, $t_R$=18,706 i $t_R$=18,889, uwzględniając chromatogramy próby ślepej i prób analizowanych. Na rys. 33 przedstawiono chromatogram z oznaczenia tego związku w próbie ekstrakcji kwaśnej.

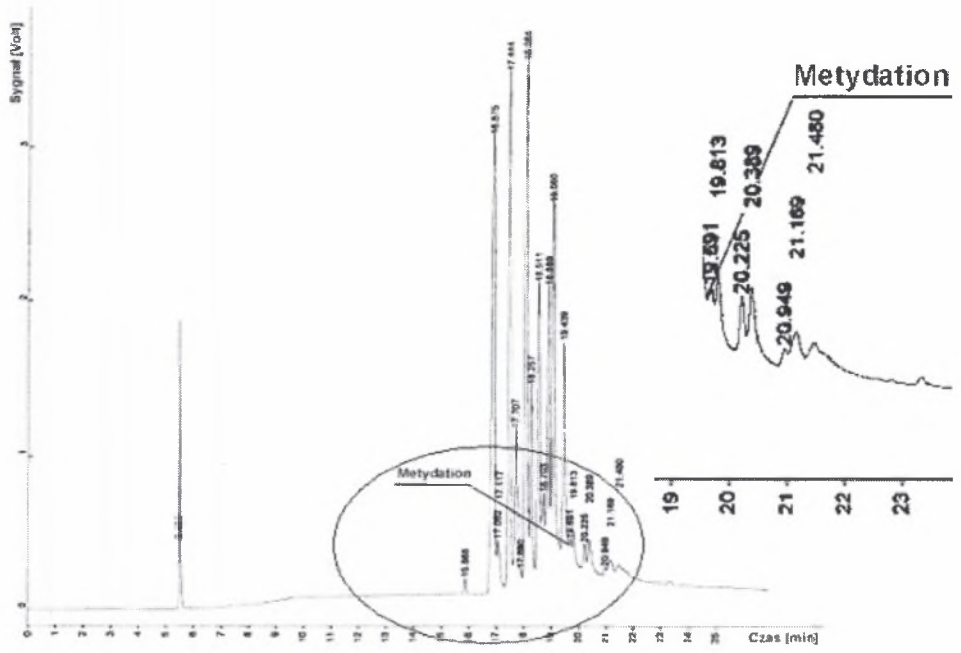
Metydation eluuje przy $t_R$=19,660 po głównych składnikach gleby, w grupie związków o małym udziale procentowym. Ze stosunku wartości piku odniesienia przy $t_R$=18,064 do sumy wartości pików przy $t_R$=19,439, $t_R$=19,691 i $t_R$=19,813 wyliczono ukryty sygnał pozostałości pestycydu, uwzględniając chromatogramy próby ślepej i prób analizowanych. Na rys. 34 pokazano chromatogram z oznaczenia Metydationu w próbie z ekstrakcji kwaśnej.




*Rys. 33. Chromatogram z oznaczania pozostałości Bromofosu w próbie z kwaśnej ekstrakcji gleby; $t_R$ = 18,678 – Bromofos*

*Fig. 33. Chromatogram from Bromophos' residues in probe of acid extraction of soil; $t_R$ = 18,678 – Bromophos*

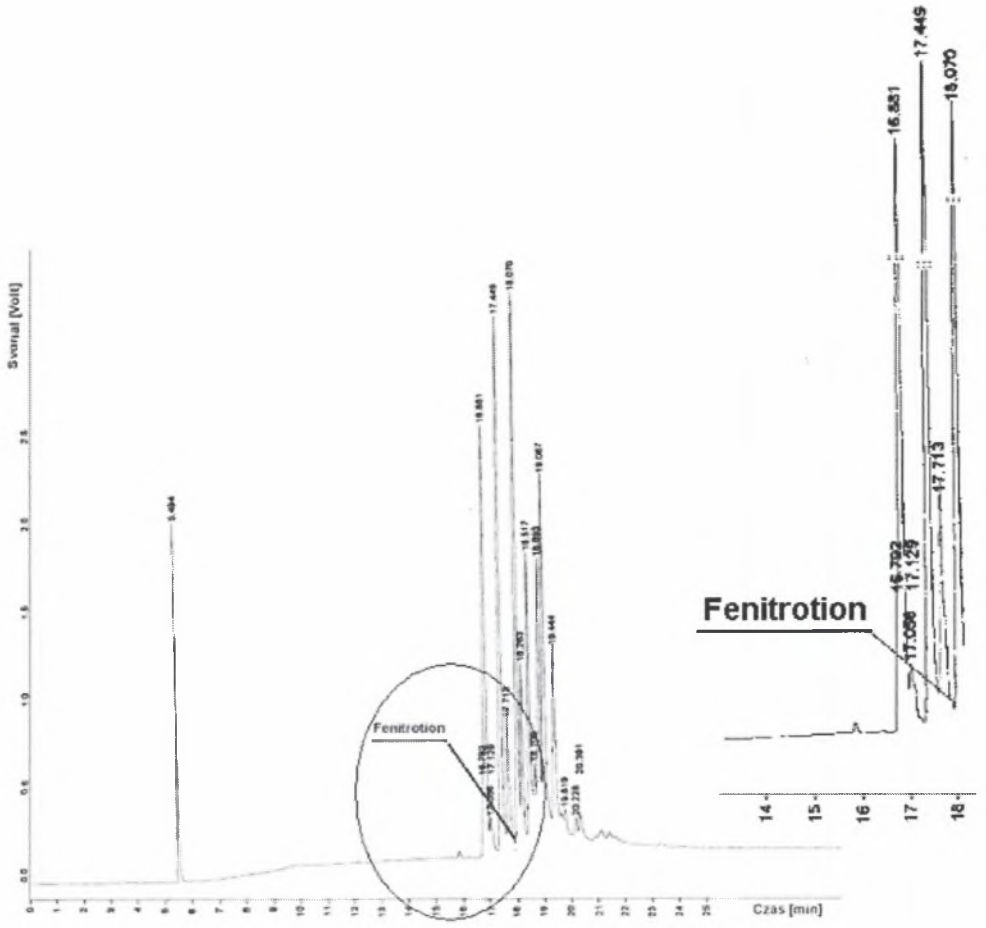
Fenitrotion eluowałby przy $t_R$=17,931 w wolnym obszarze pomiędzy składnikami gleby przy $t_R$=17,713 i $t_R$=18,070. Na chromatogramach z oznaczenia tego związku, tak w próbach z ekstrakcji obojętnej, jak i kwaśnej, brak jest odpowiadającego mu piku i wydruku sygnału detektora. Na rys. 35 przedstawiono chromatogram próby z ekstrakcji kwaśnej.




*Rys. 34. Chromatogram z oznaczania pozostałości Metydationu w próbie z kwaśnej ekstrakcji gleby; $t_R$ = 19,660 – Metydation*
*Fig. 34. Chromatogram from Methidathion' residues in probe of acid extraction of soil; $t_R$ = 19,660 – Methidathion*

Thiuram w warunkach chromatografii gazowej ulega rozkładowi na kilka fragmentów, które eluują przed składnikami gleby przy $t_R$=15,879, $t_R$=16,538 i $t_R$=16,792. Z tych składników rozkładu oznaczono zawartość pozostałości Thiuramu. Thiuram oznaczono także za pomocą chromatografii cienkowarstwowej metodą opisaną w punkcie 4.1.5.

Chloridazon eluuje z kolumny przy $t_R$=17,895 pomiędzy składnikami gleby. Położenie chromatograficzne jest na tyle korzystne, że na chromatogramie z ekstrakcji obojętnej widoczny jest pik, a aparat zarejestrował wielkość sygnału detektora, natomiast na chromatogramie próby z ekstrakcji kwaśnej brak jest piku i rejestracji sygnału. Na rys. 36 i 37 pokazano obydwa chromatogramy.



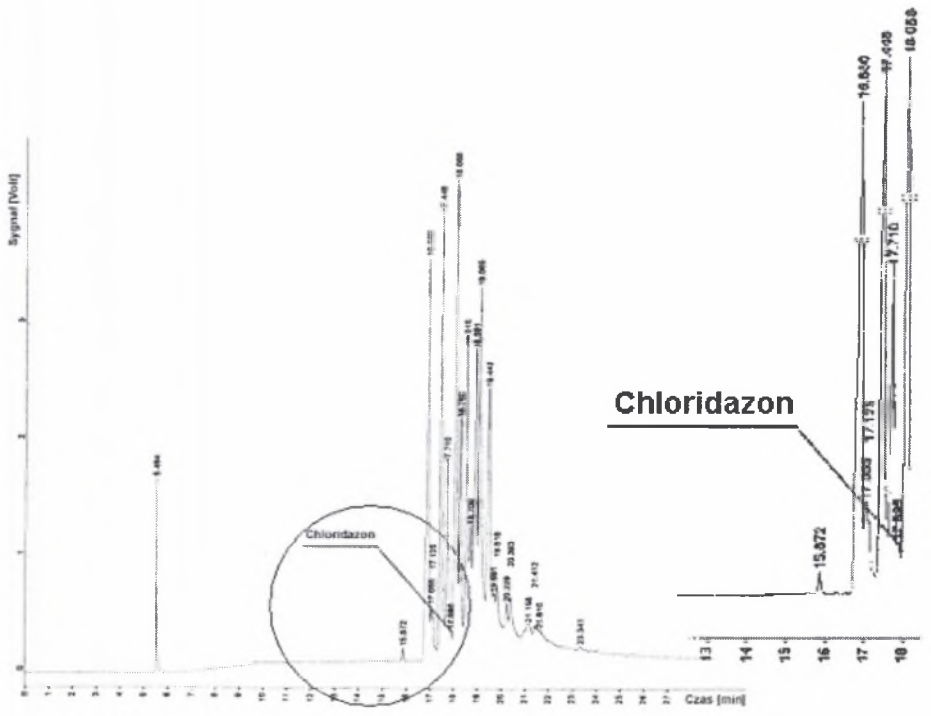

*Rys. 35. Chromatogram z oznaczania pozostałości Fenitrotionu w próbie z kwaśnej ekstrakcji gleby;*
*$t_R$ = 17,931 – Fenitrotion*
*Fig. 35. Chromatogram from Fenitrothion' residues in probe of acid extraction of soil;*
*$t_R$ = 17,931 – Fenitrothion*

Diuron rozkłada się w termicznych warunkach chromatografii gazowej i oznaczono go za pomocą wysoko sprawnej chromatografii cieczowej metodą opisaną w punkcie 4.1.5. Mierzono absorbancję analizowanych ekstraktów przy długości fali 248 nm i z krzywej kalibracji odczytywano zawartość Diuronu.

Atrazyna eluuje z kolumny przy $t_R$=16,576 przed składnikami gleby. Dlatego postępowanie analityczne jest proste. Na rys. 38 i 39 pokazano chromatogramy z oznaczenia Atrazyny w próbkach z ekstrakcji obojętnej i z ekstrakcji kwaśnej.

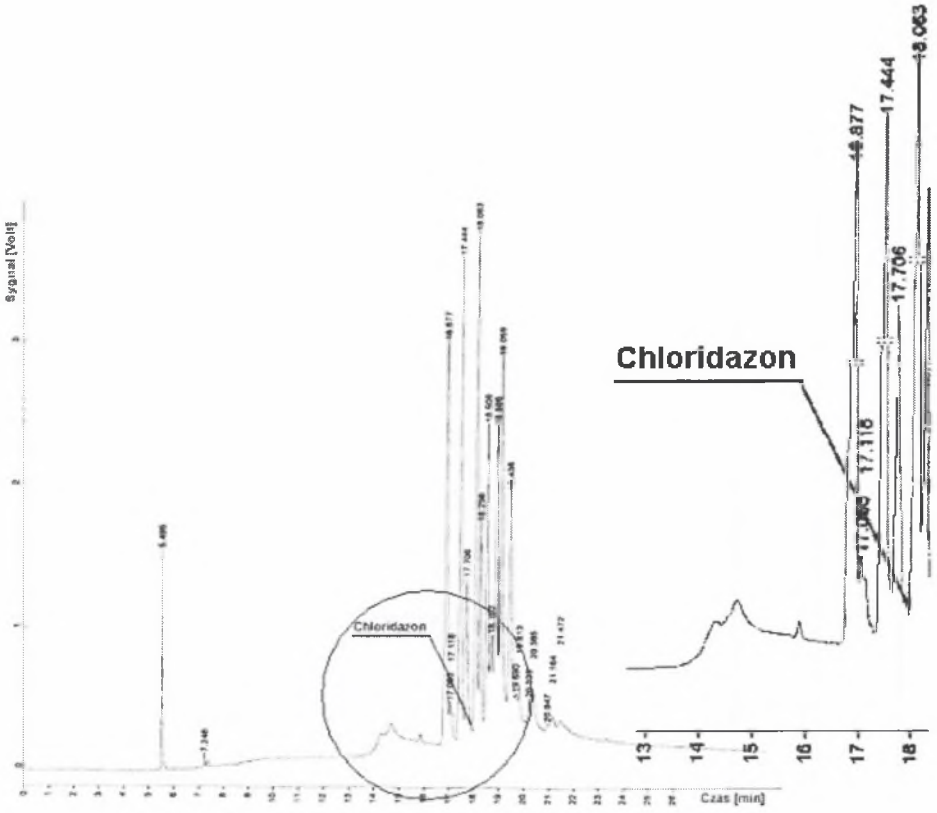
Chromatogramy nie posiadają ani pików, ani wydruków sygnału detektora odpowiadających pozostałości pestycydu.

Linuron eluuje z kolumny przed składnikami gleby przy $t_R$=16,072. Jest to czynnik ułatwiający analizę. Chromatogramy z oznaczenia tego związku w próbach z ekstrakcji obojętnej i z ekstrakcji kwaśnej przedstawiono na rys. 40 i 41. Brak jest odpowiadających Linuronowi tak pików, jak i wydruków sygnału detektora.



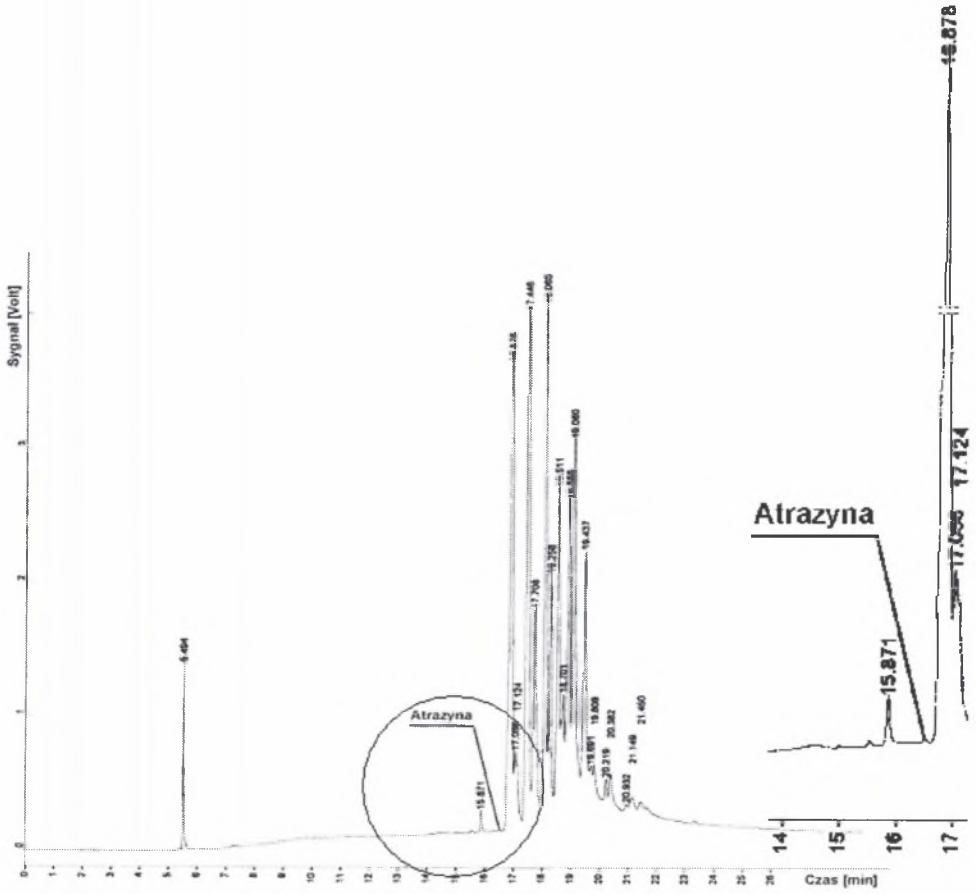

*Rys. 36. Chromatogram z oznaczania pozostałości Chloridazonu w próbie z obojętnej ekstrakcji gleby; $t_R$ = 17,895 – Chloridazon*

*Fig. 36. Chromatogram from determination of Chloridazon' residues in probe of neutral extraction of soil; $t_R$ = 17,895 – Chloridazon*



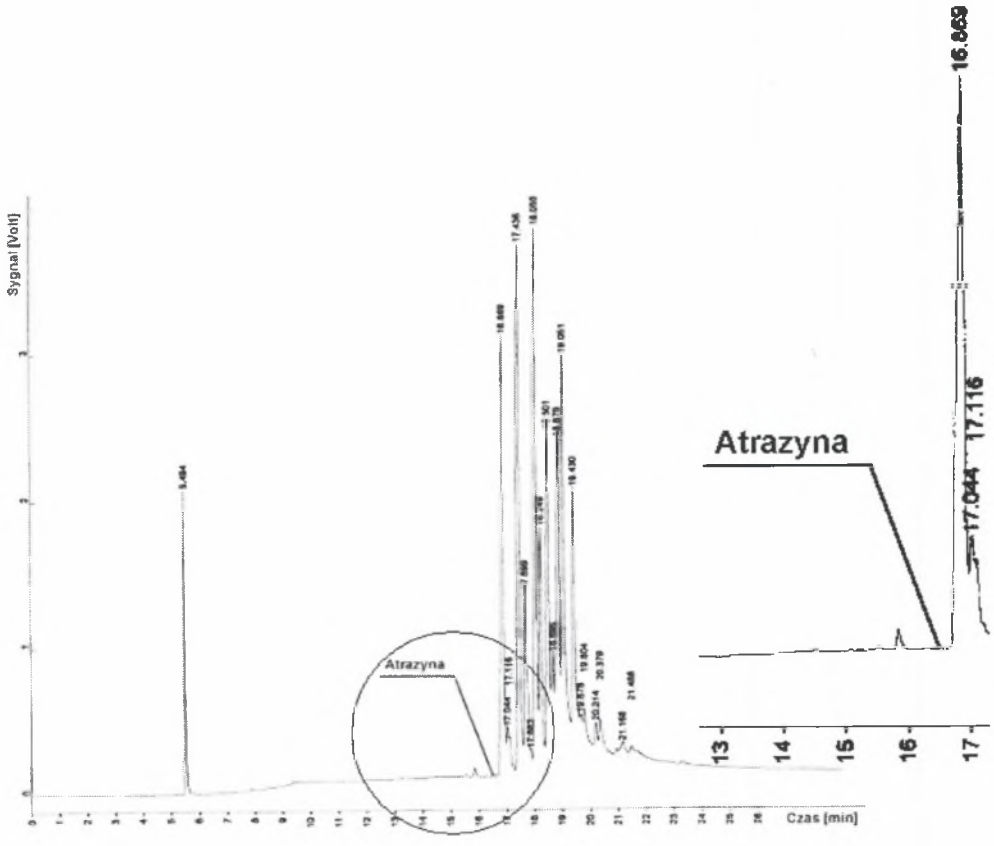

*Rys. 37. Chromatogram z oznaczania pozostałości Chloridazonu w próbie z kwaśnej ekstrakcji gleby; $t_R$ = 17,895 – Chloridazon*

*Fig. 37. Chromatogram from Chloridazon' residues in probe of acid extraction of soil; $t_R$ = 17,895 – Chloridazon*

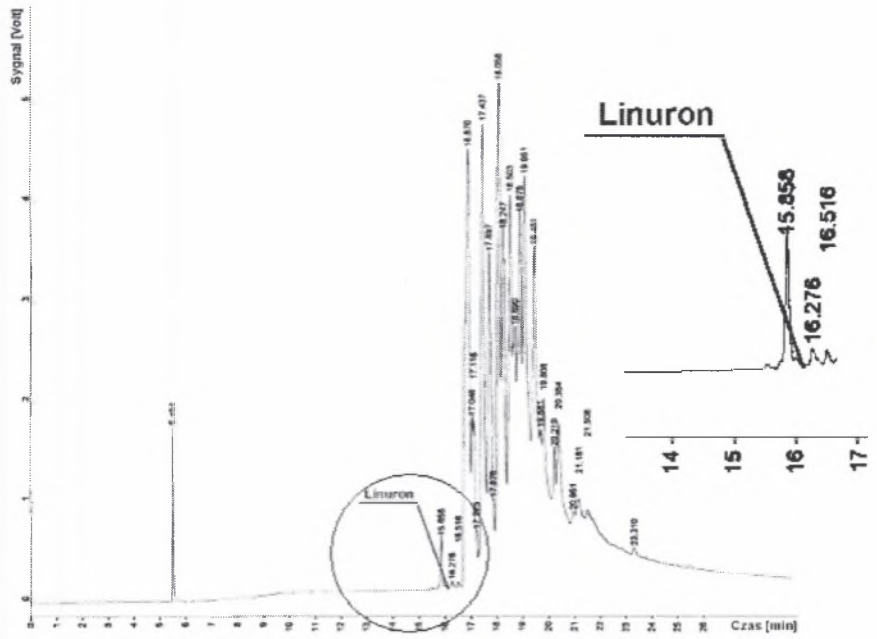



*Rys. 38. Chromatogram z oznaczania pozostałości Atrazyny w próbie z obojętnej ekstrakcji gleby; $t_R$ = 16,576 – Atrazyna*

*Fig. 38. Chromatogram from determination of Atrazine' residues in probe of neutral extraction of soil; $t_R$ = 16,576 – Atrazine*

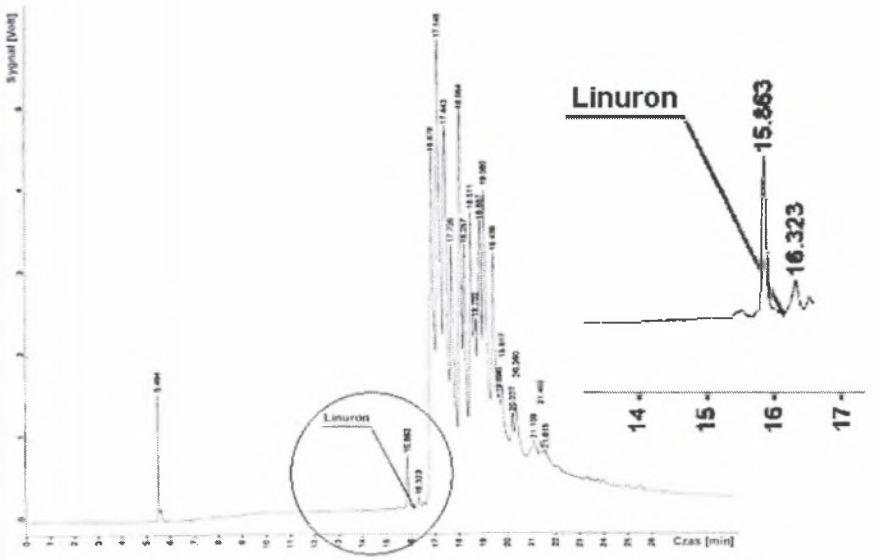



*Rys. 39. Chromatogram z oznaczania pozostałości Atrazyny w próbie z kwaśnej ekstrakcji gleby;*
*$t_R$ = 16,576 – Atrazyna*
*Fig. 39. Chromatogram from Atrazine' residues in probe of acid extraction of soil;*
*$t_R$ = 16,576 – Atrazine*




*Rys. 40. Chromatogram z oznaczania pozostałości Linuronu w próbie z obojętnej ekstrakcji gleby;* $t_R$ *= 16,072 – Linuron*

*Fig. 40. Chromatogram from determination of Linuron' residues in probe of neutral extraction of soil;* $t_R$ *= 16,072 – Linuron*

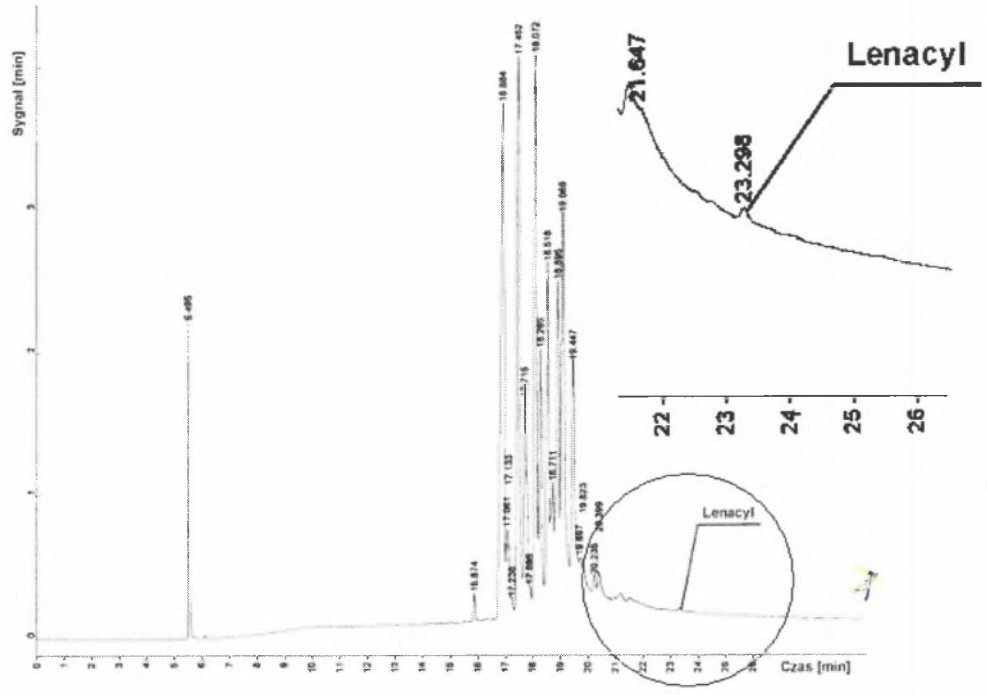



*Rys. 41. Chromatogram z oznaczania pozostałości Linuronu w próbie z kwaśnej ekstrakcji gleby;* $t_R$ *= 16,072 – Linuron*

*Fig. 41. Chromatogram from Linuron' residues in probe of acid extraction of soil;* $t_R$ *= 16,072 – Linuron*

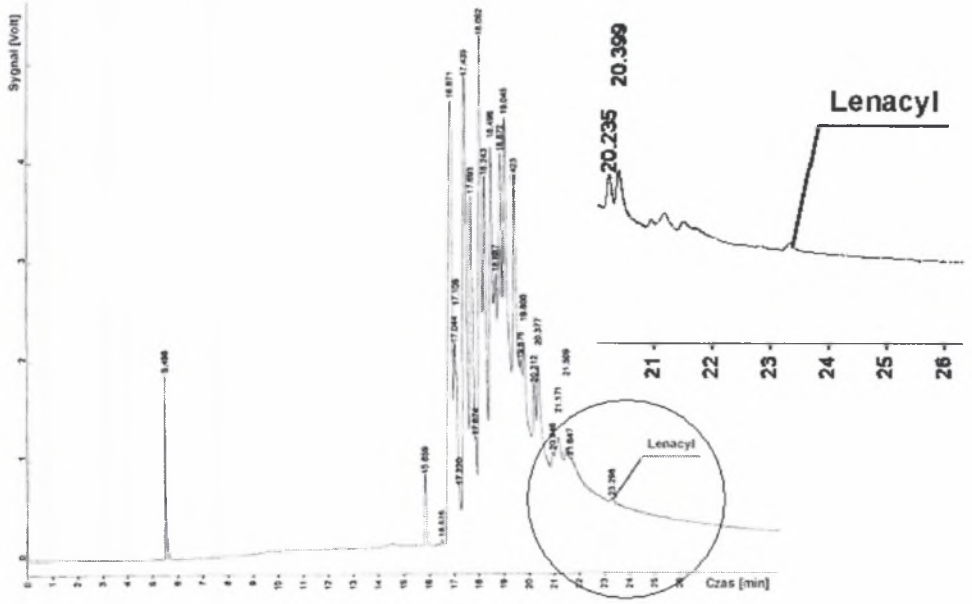
Prometryna eluuje przy $t_R$=17,703 wraz ze składnikiem gleby przy $t_R$=17,708. Wielkość ukrytego sygnału pestycydu wyliczano z proporcji wartości sygnału piku odniesienia przy $t_R$=18,064 do wartości sygnału przy $t_R$=17,708 uwzględniając chromatogramy próby ślepej i prób analizowanych. Ekstrakty nie zawierały pozostałości Prometryny.

Lenacyl eluuje z kolumny po składnikach gleby przy $t_R$=23,298. Integrator nie zarejestrował sygnału detektora odpowiadającego temu związkowi w próbie z ekstrakcji obojętnej, natomiast zarejestrował w próbie z ekstrakcji kwaśnej. Na rys. 42 pokazano chromatogram próby z ekstrakcji obojętnej, a na rys. 43 z ekstrakcji kwaśnej.




*Rys. 42. Chromatogram z oznaczania pozostałości Lenacylu w próbie z obojętnej ekstrakcji gleby; $t_R$ = 23,298 – Lenacyl*

*Fig. 42. Chromatogram from determination of Lenacil' residues in probe of neutral extraction of soil; $t_R$ = 23,298 – Lenacil*




*Rys. 43. Chromatogram z oznaczania pozostałości Lenacylu w próbie z kwaśnej ekstrakcji gleby; $t_R$ = 23,298 – Lenacyl*
*Fig. 43. Chromatogram from Lenacil' residues in probe of acid extraction of soil; $t_R$ = 23,298 – Lenacil*

Bentazon eluuje z kolumny przy $t_R$=18,549 w grupie składników gleby. Jego ukrytą wartość sygnału detektora wyliczano ze stosunku wartości piku odniesienia przy $t_R$=18,058 do sumy wartości sygnałów pików przy $t_R$=18,501, $t_R$=18,694 i $t_R$=18,878 uwzględniając chromatogramy próby ślepej i prób analizowanych. Wartość ukrytego sygnału była zerowa, a więc brak jest w próbach pozostałości pestycydu.

Wyniki oznaczeń pozostałości środków ochrony roślin w glebie zestawiono w tabeli 17.

Po rozkładzie detonacyjnym w glebie stwierdzono w wyniku analizy chromatograficznej obecność pozostałości substancji biologicznie czynnych następujących pestycydów: Roztoczol extra płynny 8, Enolofos 500 EC, Cytrolane 250 E, Etyl parathion, Cresopur 225 SL, Nexion EC 40, Ultracid 40 EC, Sadoplon 75 WP, Pyramin 65 WP, Diuron koncentrat, Venzar 80 WP. Przeprowadzone na tej glebie testy biologiczne wykazały, że takie zawartości pestycydów nie wpłynęły negatywnie na uprawy roślin.

Tabela 17

Pozostałości środków ochrony roślin w glebie po ich detonacyjnym rozkładzie

| Symbol próbki | Preparat | Sbcz | Wynik mg/kg] | Uwagi |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Diuron koncentrat | Diuron | 22,2 | |
| 1a | Diuron koncentrat | Diuron | 20,2 | go=12 mg/kg |
| 2 | Roztoczol extra płynny 8 | Tetradifon | 31,5 | |
| 2a | Roztoczol extra płynny 8 | Tetradifon | 33,3 | go=1,0 mg/kg |
| 3 | Enolofos 500 EC | Chlorfenwinfos | 9,8 | |
| 3a | Enolofos 500 EC | Chlorfenwinfos | 16,6 | go=3,5 mg/kg |
| 4 | Sadoplon 75 WP | Thiuram | 16,8* | |
| 4a | Sadoplon 75 WP | Thiuram | 17,1* | go=4,0 mg/kg |
| 5 | Nexion EC 40 | Bromofos | 3,64 | |
| 5a | Nexion EC 40 | Bromofos | 0,57 | go=1,0 mg/kg |
| 6 | DNOK 50 | DNOK | pgo | |
| 6a | DNOK 50 | DNOK | pgo | go=1,5 mg/kg |
| 7 | Aretit | Octan dinosebu | pgo | |
| 7a | Aretit | Octan dinosebu | pgo | go=2,8 mg/kg |
| 8 | Cresopur 225 SL | Benazolina | 7,8 | |
| 8a | Cresopur 225 SL | Benazolina | 4,1 | go=2,3 mg/kg |
| 9 | Pyramin 65 WP | Chloridazon | 9,28 | |
| 9a | Pyramin 65 WP | Chloridazon | pgo | go=4,0 mg/kg |
| 10 | Gesaprim 50 WP | Atrazyna | pgo | |
| 10a | Gesaprim 50 WP | Atrazyna | pgo | go=7,5 mg/kg |
| 11 | Afalon 50 WP | Linuron | pgo | |
| 11a | Afalon 50 WP | Linuron | pgo | go=2,75 mg/kg |
| 12 | Gesagard 50 WP | Prometryna | pgo | |
| 12a | Gesagard 50 WP | Prometryna | pgo | go=1,5 mg/kg |
| 13 | Venzar 80 WP | Lenacyl | pgo | |
| 13a | Venzar 80 WP | Lenacyl | 4,36 | go=2,9 mg/kg |
| 14 | Basagran 600 SL | Bentazon | pgo | |
| 14a | Basagran 600 SL | Bentazon | pgo | go=6,8 mg/kg |
| 15 | Foschlor płynny 25 | Trichlorfon | pgo | |
| 15a | Foschlor płynny 25 | Trichlorfon | pgo | go=0,5 mg/kg |
| 16 | Metox płynny 30 | Metoksychlor | pgo | |
| 16a | Metox płynny 30 | Metoksychlor | pgo | go=5,0 mg/kg |
| 17 | Metation E-50 | Fenitrotion | pgo | |
| 17a | Metation E-50 | Fenitrotion | pgo | go=0,5 mg/kg |
| 18 | Zolone 350 EC | Fozalon | pgo | |
| 18a | Zolone 350 EC | Fozalon | pgo | go=1,0 mg/kg |
| 19 | Cytrolane 250 E | Mefosfolan | 2,4 | |
| 19a | Cytrolane 250 E | Mefosfolan | pgo | go=1,0 mg/kg |
| 20 | Etyl parathion | Parathion etylowy | 3,03 | |
| 20a | Etyl parathion | Parathion etylowy | 2,58 | go=0,5 mg/kg |
| 21 | Ultracid 40 EC | Metydation | 4,39 | |
| 21a | Ultracid 40 EC | Metydation | 2,32 | go=1,5 mg/kg |
| 22 | Mesurol 500 FS | Metiokarb | pgo | |
| 22a | Mesurol 500 FS | Metiokarb | pgo | go=17 mg/kg |

* - produkty rozkładu, „go" – granica oznaczalności substancji biologicznie czynnej, „pgo" – poniżej granicy oznaczalności. Indeks „a" przy symbolu próbki oznacza, że próba pochodzi z ekstrakcji kwaśnej.

Reasumując, należy zauważyć, że dla większości pestycydów zawartość substancji biologicznie czynnej w pobranych próbkach po rozkładzie była poniżej progu granicy oznaczalności. Wynika stąd, że rozkład tych związków był bardzo wysoki. Dla kilku środków ochrony roślin, a mianowicie: Roztoczolu extra pł. 8, Enolofosu 500 EC, Sadoplonu 75 WP i Diuronu koncentratu próbki pobrane po detonacji zawierały zbyt wysoką pozostałość sbcz. Można to tłumaczyć faktem, że detonacja mogła być niepełna z powodu zawartości w preparatach wody lub nośnika inertnego, które wpływają na flegmatyzację mieszaniny detonacyjnej. Należy przypuszczać, że przeprowadzenie rozkładu detonacyjnego przy dużym oporze otoczki (otwór w skale) wpłynie pozytywnie na rozkład również i tych pestycydów.

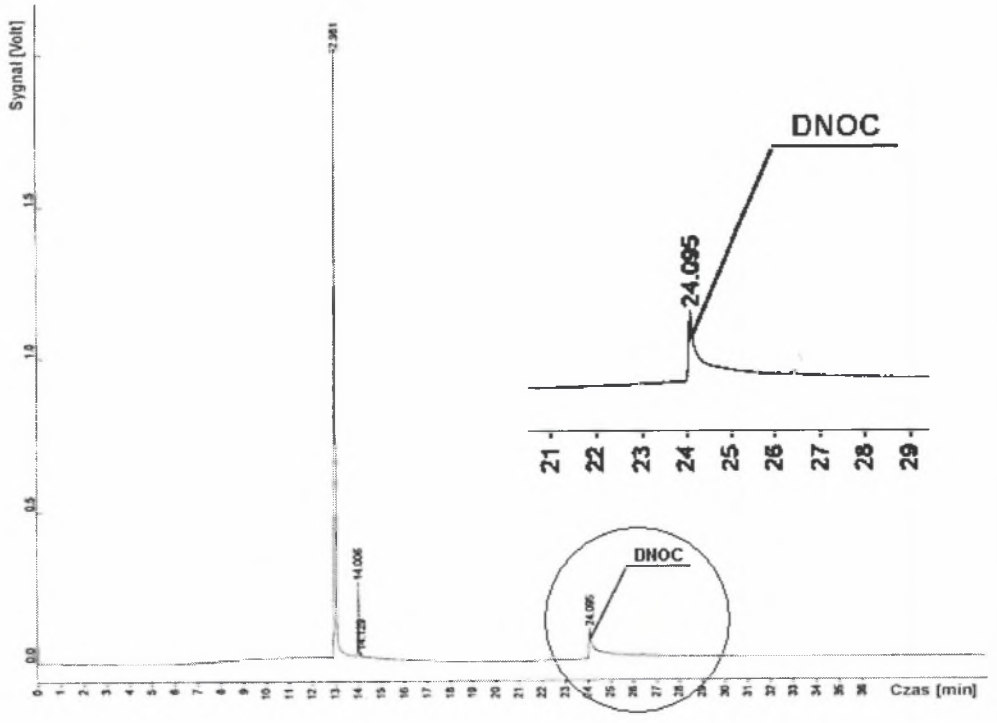
### 5.4. Detonacyjny rozkład DNOC w skale

Do jednego otworu strzałowego o średnicy nominalnej 110 mm i długości 28 m wprowadzano 100 kg Saletrolu sporządzonego zgodnie z opisem w punkcie 4.3.4.

Przeprowadzono pięć oddzielnych rozkładów detonacyjnych DNOC w skale kamieniołomu. Prędkość detonacji materiału wybuchowego w otworze mierzona na odcinku 9,9 m wynosiła 3600 ±100 m/s. Pomiaru dokonano za pomocą miernika, do którego podłączone były dwa światłowody przekazujące impuls świetlny początku i końca detonacji na ww. odcinku.

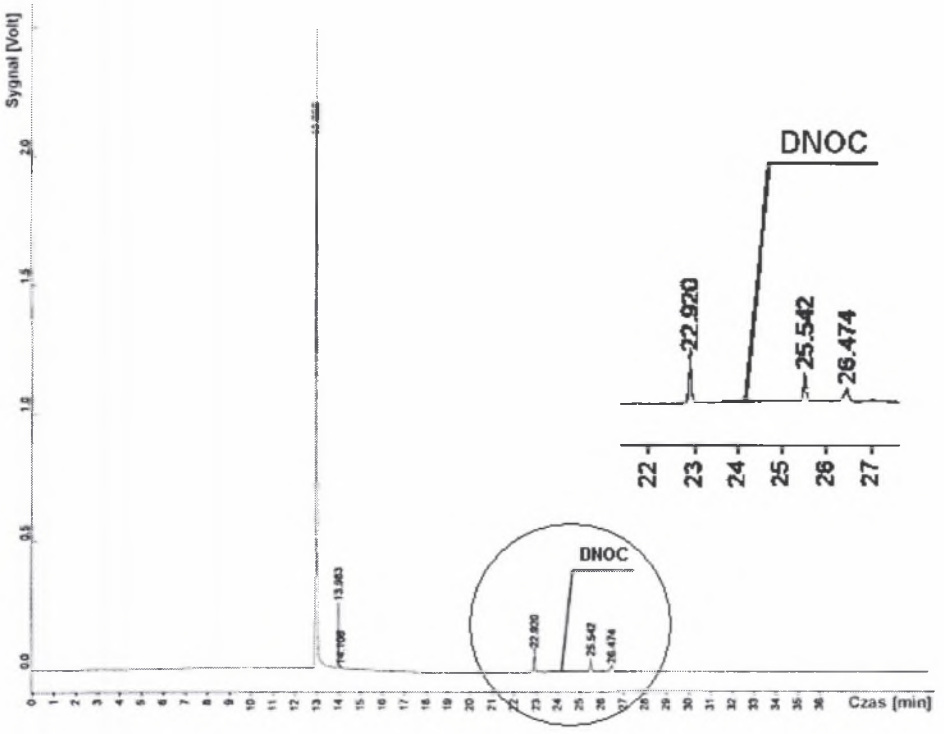
Ekstrakty ze skały analizowano metodą chromatografii gazowej na zawartość pozostałości DNOC. W żadnym ekstrakcie nie wykryto pozostałości DNOC.

Na rys. 44 przedstawiono chromatogram roztworu wzorcowego. DNOC eluuje przy $t_R$=24,095. Sygnał detektora związany z pikiem odpowiadałby w tym przypadku ilości związku wynoszącej 48 mg/kg.




*Rys. 44. Chromatogram roztworu wzorcowego DNOC; $t_R$ = 24,095 – DNOC*
*Fig. 44. Chromatogram of standard solution DNOC; $t_R$ = 24,095 – DNOC*

Na rys. 45 przedstawiono jeden z chromatogramów wskazujących, że w ekstraktach ze skały nie znaleziono DNOC. Jego ewentualna obecność mieściłaby się poniżej granicy oznaczalności wynoszącej 1,5 mg/kg.




*Rys. 45. Chromatogram z oznaczania pozostałości DNOC w ekstrakcie ze skały; $t_R$ = 24,095 – DNOC*
*Fig. 45. Chromatogram from determination of DNOC' residues in extract of rock; $t_R$ = 24,095 – DNOC*

## 5.5. Detonacyjny rozkład Roztoczolu extra płynego 8, Enolofosu 500 EC, Sadoplonu 75 WP i Diuronu koncentratu w skale

Rozkład pestycydów przeprowadzono analogicznie do opisu przedstawionego w rozdziale 5.4. Ekstrakty ze skały analizowano metodą chromatografii gazowej na zawartość pozostałości Roztoczolu extra pł. 8, Enolofosu 500 EC i Sadoplonu 75 WP. Diuron koncentrat oznaczano metodą chromatografii cienkowarstwowej.

Substancje biologicznie czynne zawarte w poszczególnych preparatach eluują przy wartościach: $t_R$=39,166 dla Tetradifonu, $t_R$=30,048 dla Chlorfenwinfosu i $t_R$=29,118 dla tiuramu. W przypadku Diuronu zawartość odczytywano z krzywej kalibracji po uprzednim zmierzeniu absorbancji analizowanych ekstraktów (wzorca i skały).

W żadnym ekstrakcie ze skały nie wykryto pozostałości ww. substancji, co świadczyło, że zawartość tych substancji mogła być poniżej progu granicy oznaczalności.

### 5.6. Gazowe produkty detonacyjnego rozkładu środków ochrony roślin

Wykonano analizy produktów gazowych z detonacyjnego rozkładu w komorze, czterech wybranych preparatów: Tetradifonu, Chlorfenwinfosu, DNOC i Bromofosu. Przeprowadzono po dwa pomiary i przyjęto wartość średnią. Wyniki zestawiono w tab. 18.

Tabela 18

Zawartość składników gazowych detonacyjnego rozkładu wybranych pestycydów

| Składnik gazu | Preparat | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Roztoczol extra pł. 8 | Enolofos 500 EC | DNOC 50 | Nexion EC40 |
| | Sbcz. | | | |
| | Tetradifon | Chlorfenwinfos | DNOC | Bromofos |
| | Zawartość [%] obj. | | | |
| $CO_2$ | 0,8 | 0,4 | 0,6 | 0,1 |
| $C_nH_m$ | 0,7 | 0,4 | 6,6 | 2,0 |
| $O_2$ | 19,3 | 19,8 | 18,2 | 18,5 |
| CO | 0,1 | 0 | 0 | 0 |

W gazach postrzałowych nie stwierdzono obecności tlenku węgla – jedynie w przypadku Roztoczolu oznaczono 0,1% obj. CO. Zawartość pozostałych składników jest niewielka.

### 5.7. Wyniki testów biologicznych

Ocenę oddziaływania herbicydu na gorczycę i owies przeprowadzono według skali 9-stopniowej EWRC (tab. 19).

Tabela 19

Ocena bonitacyjna oddziaływania herbicydu na rośliny uprawne

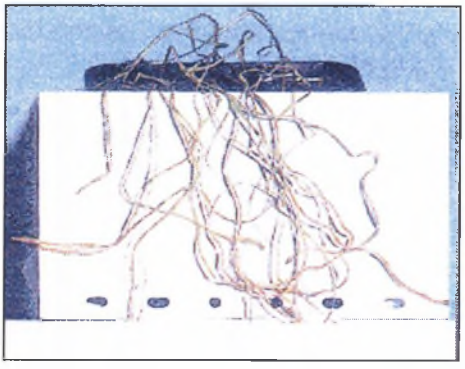
| Objawy fitotoksycznego działania na rośliny uprawne | Liczba bonitacyjna |
|---|---|
| Brak objawów | 1 |
| Nikłe objawy, nieznaczne wstrzymanie wzrostu | 2 |
| Słabe, ale dobrze widoczne objawy | 3 |
| Silniejsze objawy, np. chloroza | 4 |
| Przerzedzenie, silna chloroza lub mocne przytłumienie roślin | 5 |
| Duże szkody, zamieranie roślin | 6 |
| | 7 |
| | 8 |
| Całkowite zniszczenie | 9 |

Obserwację roślin prowadzono codziennie, natomiast ich ocenę przeprowadzano w pięciu etapach dla serii I (rozdział 4.3.7.) (pierwsza ocena w czwartym dniu po

rozpoczęciu kiełkowania, druga po 3 dniach od pierwszej oceny, trzecia po 7 dniach od pierwszej, czwarta po 14 dniach od pierwszej i piąta po 21 dniach) i w czterech dla serii II i III (pierwsza ocena po trzech dniach po oprysku, druga po 7 dniach od pierwszego etapu, trzecia po 14 dniach od pierwszego etapu i czwarta po 21 dniach). Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunkach 46÷49 oraz w tab. 20÷21.

*Rys. 46. Owies w 21 dniu po oprysku ekstraktem z gleby po rozkładzie DNOC*
*Fig. 46. Oat at 21st day after spraying of soil extract with decomposited DNOC*

*Rys. 47. Gorczyca w 21 dniu po oprysku ekstr. z gleby po rozkładzie DNOC*
*Fig. 47. Charlock at 21st day after spraying of soil extract with decomposited DNOC*



*Rys. 48. Owies w 21 dniu po oprysku roztworem DNOC*
*Fig. 48. Oat at 21st day after spraying of DNOC solution*

*Rys. 49. Gorczyca w 10 dniu po oprysku roztworem DNOC*
*Fig. 49. Charlock at 10 st day after spraying of DNOC solution*

Nie odnotowano w żadnej z prób objawów fitotoksycznego działania na roślinę uprawną. Potwierdza to nieobecność pozostałości (lub śladowej ilości) herbicydu w glebie pobranej z miejsc detonacyjnego rozkładu.

Tabela 20

Wyniki badań I serii testów biologicznych

| Symbol próbki | Preparat | Roślina | Nr próby | Wysiano | Wzeszło | Skuteczność kiełkowania [%] | Liczba bonitacyjna | Objawy |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Diuron koncentrat | Gorczyca | 1 | 25 | 25 | 100 | 1 | brak |
| | | | 2 | 25 | 24 | 96 | 1 | brak |
| | | | 3 | 25 | 22 | 88 | 1 | brak |
| | | | 4 | 25 | 24 | 96 | 1 | brak |
| | | | 5 | 25 | 22 | 88 | 1 | brak |
| | | Owies | 1 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |
| | | | 2 | 15 | 14 | 93 | 1 | brak |
| | | | 3 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |
| | | | 4 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |
| | | | 5 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |
| 6 | DNOC 50 | Gorczyca | 1 | 25 | 25 | 100 | 1 | brak |
| | | | 2 | 25 | 21 | 84 | 1 | brak |
| | | | 3 | 25 | 21 | 84 | 1 | brak |
| | | | 4 | 25 | 21 | 84 | 1 | brak |
| | | | 5 | 25 | 23 | 92 | 1 | brak |
| | | Owies | 1 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |
| | | | 2 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |
| | | | 3 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |
| | | | 4 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |
| | | | 5 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |
| 7 | Aretit | Gorczyca | 1 | 25 | 22 | 88 | 1 | brak |
| | | | 2 | 25 | 23 | 92 | 1 | brak |
| | | | 3 | 25 | 25 | 100 | 1 | brak |
| | | | 4 | 25 | 25 | 100 | 1 | brak |
| | | | 5 | 25 | 24 | 96 | 1 | brak |
| | | Owies | 1 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |
| | | | 2 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |
| | | | 3 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |
| | | | 4 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |
| | | | 5 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |

cd. tabeli 20

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 | Crezopur 225 SL | Gorczyca | 1 | 25 | 24 | 96 | 1 | brak |
| | | | 2 | 25 | 22 | 88 | 1 | brak |
| | | | 3 | 25 | 22 | 88 | 1 | brak |
| | | | 4 | 25 | 23 | 92 | 1 | brak |
| | | | 5 | 25 | 24 | 96 | 1 | brak |
| 9 | Pyramin 65 WP5 | Gorczyca | 1 | 25 | 23 | 92 | 1 | brak |
| | | | 2 | 25 | 23 | 92 | 1 | brak |
| | | | 3 | 25 | 22 | 88 | 1 | brak |
| | | | 4 | 25 | 22 | 88 | 1 | brak |
| | | | 5 | 25 | 24 | 96 | 1 | brak |
| 10 | Gesaprim 50 WP | Owies | 1 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |
| | | | 2 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |
| | | | 3 | 15 | 14 | 93 | 1 | brak |
| | | | 4 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |
| | | | 5 | 15 | 15 | 100 | 1 | brak |
| 11 | Afalon 50 WP | Gorczyca | 1 | 25 | 24 | 96 | 1 | brak |
| | | | 2 | 25 | 25 | 100 | 1 | brak |
| | | | 3 | 25 | 25 | 100 | 1 | brak |
| | | | 4 | 25 | 23 | 92 | 1 | brak |
| | | | 5 | 25 | 24 | 96 | 1 | brak |
| 12 | Gesagard 50 WP | Gorczyca | 1 | 25 | 23 | 92 | 1 | brak |
| | | | 2 | 25 | 22 | 88 | 1 | brak |
| | | | 3 | 25 | 24 | 96 | 1 | brak |
| | | | 4 | 25 | 22 | 88 | 1 | brak |
| | | | 5 | 25 | 23 | 92 | 1 | brak |
| 13 | Venzar 80 WP | Gorczyca | 1 | 25 | 23 | 92 | 1 | brak |
| | | | 2 | 25 | 23 | 92 | 1 | brak |
| | | | 3 | 25 | 24 | 96 | 1 | brak |
| | | | 4 | 25 | 23 | 92 | 1 | brak |
| | | | 5 | 25 | 22 | 88 | 1 | brak |
| 14 | Basagran 600 SL | Gorczyca | 1 | 25 | 25 | 100 | 1 | brak |
| | | | 2 | 25 | 25 | 100 | 1 | brak |
| | | | 3 | 25 | 22 | 88 | 1 | brak |
| | | | 4 | 25 | 25 | 100 | 1 | brak |
| | | | 5 | 25 | 24 | 96 | 1 | brak |

Niepełne kiełkowanie roślin wynika z braku 100% skuteczności kiełkowania, mimo przeprowadzonej wcześniej selekcji nasion. Przy doborze nasion do testów kierowano się ich wyglądem, ale to nie zapewniło pełnej skuteczności kiełkowania.

Tabela 21

Wyniki badań II serii testów biologicznych

| Symbol próbki | Preparat | Roślina | Nr próby | Liczba bonitacyjna | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Etap I | Etap II | Etap III | Etap IV |
| 1 | Diuron koncentrat | Gorczyca | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | Owies | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 6 | DNOC 50 | Gorczyca | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | Owies | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 7 | Aretit | Gorczyca | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | Owies | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 8 | Crezopur 225 SL | Gorczyca | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 9 | Pyramin 65 WP5 | Gorczyca | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 |

cd. tabeli 21

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | Gesaprim 50 WP | Owies | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 11 | Afalon 50 WP | Gorczyca | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 12 | Gesagard 50 WP | Gorczyca | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 13 | Venzar 80 WP | Gorczyca | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 14 | Basagran 600 SL | Gorczyca | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Pierwsze objawy fitotoksycznego działania herbicydu zaobserwowano na próbkach gorczycy opryskiwanej Aretitem, DNOC 50 i Basagranem 600 SL. Ze względu na całkowite zniszczenie roślin, przerwano obserwację w dwunastym dniu po zastosowaniu ww. herbicydów. Z tych samych powodów przerwano obserwację w osiemnastym dniu po oprysku owsa roztworem Aretitu.

W czasie całego przebiegu testu owies opryskiwany Gesaprimem 50 WP wykazał minimalne objawy fitotoksyczności. Pozostałe rośliny uległy całkowitemu zniszczeniu po 24 dniach od zastosowania oprysku herbicydem.

Tabela 22

Wyniki badań III serii testów biologicznych

| Symbol próbki | Preparat | Roślina | Nr próby | Liczba bonitacyjna | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Etap I | Etap II | Etap III | Etap IV |
| 1 | Diuron koncentrat | Gorczyca | 1 | 1 | 4 | 7 | 9 |
| | | | 2 | 1 | 4 | 7 | 9 |
| | | | 3 | 1 | 5 | 8 | 9 |
| | | | 4 | 1 | 5 | 7 | 9 |
| | | | 5 | 1 | 5 | 8 | 9 |
| | | Owies | 1 | 1 | 2 | 7 | 9 |
| | | | 2 | 1 | 2 | 6 | 9 |
| | | | 3 | 1 | 3 | 7 | 9 |
| | | | 4 | 1 | 2 | 7 | 9 |
| | | | 5 | 1 | 2 | 6 | 9 |
| 6 | DNOC 50 | Gorczyca | 1 | 6 | 9 | Przerwano obserwację | Przerwano obserwację |
| | | | 2 | 7 | 9 | | |
| | | | 3 | 7 | 9 | | |
| | | | 4 | 6 | 9 | | |
| | | | 5 | 6 | 9 | | |
| | | Owies | 1 | 1 | 3 | 7 | 9 |
| | | | 2 | 1 | 3 | 8 | 9 |
| | | | 3 | 1 | 2 | 7 | 9 |
| | | | 4 | 1 | 2 | 8 | 9 |
| | | | 5 | 1 | 3 | 8 | 9 |
| 7 | Aretit | Gorczyca | 1 | 7 | 9 | Przerwano obserwację | Przerwano obserwację |
| | | | 2 | 6 | 9 | | |
| | | | 3 | 7 | 9 | | |
| | | | 4 | 7 | 9 | | |
| | | | 5 | 7 | 9 | | |
| | | Owies | 1 | 1 | 7 | 9 | Przerwano obserwację |
| | | | 2 | 1 | 6 | 9 | |
| | | | 3 | 1 | 7 | 9 | |
| | | | 4 | 1 | 7 | 9 | |
| | | | 5 | 1 | 7 | 9 | |
| 8 | Crezopur 225 SL | Gorczyca | 1 | 1 | 3 | 7 | 9 |
| | | | 2 | 1 | 4 | 7 | 9 |
| | | | 3 | 1 | 3 | 7 | 9 |
| | | | 4 | 1 | 3 | 7 | 9 |
| | | | 5 | 1 | 4 | 8 | 9 |
| 9 | Pyramin 65 WP5 | Gorczyca | 1 | 1 | 4 | 7 | 9 |
| | | | 2 | 1 | 4 | 7 | 9 |
| | | | 3 | 1 | 3 | 8 | 9 |
| | | | 4 | 1 | 3 | 7 | 9 |
| | | | 5 | 1 | 3 | 7 | 9 |
| 10 | Gesaprim 50 WP | Owies | 1 | 1 | 1 | 5 | 6 |
| | | | 2 | 1 | 2 | 4 | 7 |
| | | | 3 | 1 | 1 | 5 | 7 |
| | | | 4 | 1 | 2 | 5 | 7 |
| | | | 5 | 1 | 2 | 4 | 6 |

cd. tabeli 22

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 11 | Afalon 50 WP | Gorczyca | 1 | 1 | 4 | 8 | 9 |
| | | | 2 | 1 | 3 | 8 | 9 |
| | | | 3 | 1 | 3 | 7 | 9 |
| | | | 4 | 1 | 4 | 7 | 9 |
| | | | 5 | 1 | 4 | 7 | 9 |
| 12 | Gesagard 50 WP | Gorczyca | 1 | 1 | 4 | 8 | 9 |
| | | | 2 | 1 | 4 | 7 | 9 |
| | | | 3 | 1 | 3 | 7 | 9 |
| | | | 4 | 1 | 3 | 7 | 9 |
| | | | 5 | 1 | 3 | 7 | 9 |
| 13 | Venzar 80 WP | Gorczyca | 1 | 1 | 5 | 7 | 9 |
| | | | 2 | 1 | 5 | 7 | 9 |
| | | | 3 | 1 | 4 | 8 | 9 |
| | | | 4 | 1 | 5 | 8 | 9 |
| | | | 5 | 1 | 5 | 7 | 9 |
| 14 | Basagran 600 SL | Gorczyca | 1 | 5 | 9 | Przerwano obserwację | Przerwano obserwację |
| | | | 2 | 5 | 9 | | |
| | | | 3 | 6 | 9 | | |
| | | | 4 | 6 | 9 | | |
| | | | 5 | 6 | 9 | | |

## 6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Przeterminowane pestycydy, jak większość odpadów niebezpiecznych, stają się problemem pierwszoplanowym wymagającym rozwiązania. Gros środków ochrony roślin składowanych w przeszłości w podziemnych betonowych kręgach, bunkrach itp. miejscach, na skutek rozszczelnienia wydostaje się na zewnątrz i powoduje skażenia terenu. Obecnie problem unieszkodliwienia przeterminowanych pestycydów obejmuje znaczne obszary kraju i stał się również problemem globalnym. Zinwentaryzowane miejsca składowania oraz szacowane dane o ilości tych środków dowodzą ważności problemu i konieczności podjęcia szybkiego działania. Preferowaną metodą, stosowaną w świecie, jest spalanie w instalacjach, uznane za radykalną metodę unieszkodliwiania. W Polsce unieszkodliwianie przeterminowanych pestycydów polega przede wszystkim na przepakowywaniu ich z nieszczelnych opakowań i wysyłaniu do Niemiec lub Holandii, gdzie ostatecznie zostają spalone lub zdeponowane w podziemnych komorach solnych. Nie ma uniwersalnej metody spalania takich odpadów, a instalacje do spalania muszą zawierać urządzenia ograniczające ewentualne emisje szkodliwych substancji. Szczególnie groźne dla zdrowia ludzi i środowiska są emisje polichlorowanych dibenzodioksyn i dibenzofuranów. Związki te powstają z chlorowcowych pestycydów w gazach odlotowych spalarni na etapie ich schładzania. Przy spalaniu odpadów niebezpiecznych wymagane jest wykonanie podstawowych badań laboratoryjnych tzw. ocena właściwości paliwowych (ciepło spalania, wilgotność, analiza elementarna, zawartość składników agresywnych, itp.), na podstawie których dobiera się odpowiednie warunki spalania. Każdy odpad powinien być traktowany indywidualnie, co podnosi koszty tego typu unieszkodliwiania. Pestycydy to związki o dużej różnorodności struktur chemicznych zawierające ugrupowania chlorowcowe, siarkowe, nitrowe, fosforowe czy metaloorganiczne. Nie wszystkie można unieszkodliwiać metodą klasycznego spalania ze względu na możliwość powstawania niekorzystnych dla środowiska substancji w gazach odlotowych oraz możliwość

wybuchu w urządzeniach do spalania (ma to miejsce w przypadku związków zawierających dwie grupy nitrowe, np. DNOC 50).

Mimo licznie opublikowanych prac nie udało się znaleźć uniwersalnej metody unieszkodliwiania odpadów pestycydowych.

Podjęte w niniejszej pracy badania miały na celu opracowanie skutecznej metody rozkładu związków biologicznie czynnych zawartych w przeterminowanych pestycydach. Jako metodę rozkładu przyjęto detonacyjne spalanie. W metodzie tej przyjęto, że środek ochrony roślin zostanie wykorzystany jako paliwo do wytworzenia heterogenicznego materiału wybuchowego. Założono, że wytworzony materiał będzie miał właściwości przemysłowego materiału wybuchowego. Przyjęto, że ze względu na prostotę wykonania i niski koszt będzie to materiał wybuchowy amonowo-saletrzany znany w przemyśle pod nazwą Saletrolu, w którym granulowana porowata saletra amonowa zostaje zmieszana z olejem parafinowym. Odpowiednio zaprojektowany skład tego materiału przy pobudzeniu do detonacji powoduje uruchomienie bardzo szybkiej reakcji. W strefie reakcyjnej następuje silne i szybkie ogrzanie saletry amonowej, która ulega rozkładowi z wydzieleniem azotu, wody i tlenu. Reakcja jest bardzo szybka i egzotermiczna. Wydzielone ciepło w bardzo krótkim czasie w warunkach adiabatycznych powoduje ogrzanie gazów do wysokich temperatur od 1773 K do 4573 K. W tak wysokich temperaturach drgania wiązań chemicznych pestycydów znajdujących się w obszarze oddziaływania materiału wybuchowego osiągają energię powodującą rozpad związków, następnie pomiędzy składnikami tych związków a atomami tlenu z rozkładu saletry amonowej zachodzi reakcja spalania z wytworzeniem dużej ilości ciepła i gazów. Strefa reakcyjna w zainicjowanym materiale wybuchowym przesuwa się z prędkością kilku tys. m/s i zanika z chwilą dotarcia do końca ładunku. Pestycyd ulega spaleniu do produktów najprostszych. Wytworzona w czasie spalania energia zostaje wykorzystana na wykonanie pracy użytecznej przy urabianiu skał w kamieniołomach (kruszenie i przemieszczenie pokruszonej skały w postaci usypu). Jednocześnie na skutek pokruszenia skały następuje gwałtowne rozprężenie gazów (z kilkuset MPa do ciśnienia atmosferycznego), co powoduje bardzo szybkie ochłodzenie produktów spalania.

W literaturze światowej nie opisano dotychczas takiego sposobu unieszkodliwiania odpadów pestycydowych.

W dysertacji przedstawiono wyniki badań rozkładu 22 środków ochrony roślin będących przedstawicielami różnych grup (herbicydy, insektycydy, fungicydy, akarycydy i repelenty) o klasie toksyczności od I do V. Związki te zawierały ugrupowania chemiczne, w których skład wchodziły chlorowiec, siarka, fosfor, azot.

Dla potwierdzenia postawionej tezy o możliwości rozkładu pestycydów za pomocą detonacyjnego spalania wykonano najpierw próby rozkładu za pomocą ciepła wydzielonego w procesie detonacji homogenicznego materiału wybuchowego. Zastosowano wysokoenergetyczne materiały wybuchowe, jak pentryt i trotyl.

Proces rozkładu przeprowadzono w bloku ołowianym (rozdz. 4.1), w warunkach, dla których otoczenie środowiska reakcji miało dużą bezwładność, co zapewniało szybkie schłodzenie produktów reakcji rozkładu (duża masa ołowiu w stosunku do rozkładanej próbki oraz plastyczność ołowiu pozwoliły na wykonanie pracy wydęcia w bloku przez wydzieloną energię, a więc szybkie rozprężenie gazów). Jednocześnie wydęcie bloku umożliwiało pobranie próbki nośnika (talku lub piasku) użytego do ewentualnego przejęcia nierozłożonego pestycydu.

Badania przeprowadzono z udziałem czterech pestycydów będących przedstawicielami poszczególnych grup o nazwach handlowych i substancji biologicznie czynnej podanej w rozdz. 4.1.1, tab. 1:

herbicydy – Diuron koncentrat (Diuron),

akarycydy i insektycydy – Enolofos 500 EC (Chlorfenwinfos), Roztoczol extra płynny 8 (Tetradifon),

fungicyd i repelent – Sadoplon 75 WP (Thiuram).

Badania rozkładu detonacyjnego dokonywano na czystych preparatach handlowych oraz na próbkach preparatów handlowych zmieszanych z saletrą amonową porowatą.

Pozostałość zebraną z bloku poddawano analizie za pomocą wysoko sprawnej chromatografii gazowej i cieczowej celem oznaczenia substancji biologicznie czynnej. Na podstawie uzyskanych wyników obliczono stopień rozkładu, który dla badanych

preparatów wynosił 99,50÷99,99% (rozdz. 5.1). Nie stwierdzono istotnego wpływu dodatku saletry amonowej porowatej na stopień rozkładu.

Metodę detonacyjnego rozkładu pestycydów należy uznać za skuteczną pod względem pełnej utylizacji substancji szkodliwych, ale za mało uzasadnioną pod względem ekonomicznym.

Mając na uwadze wnioski z badań wstępnych, dalsze eksperymenty prowadzono zwiększając ilości stosowanych materiałów wybuchowych. Badania prowadzono w komorze stalowej o pojemności 1,25 $m^3$ (rozdz. 4.2). Przetestowano 4 pestycydy (dwa takie same, jakie rozkładano w bloku ołowianym). Były to pestycydy o nazwie handlowej zawierające substancję biologicznie czynną podaną w rozdz. 4.2.1, tab. 5.:

insektycyd – Nexion EC 40 (Bromofos),

akarycydy i insektycydy – Enolofos 500 EC (Chlorfenwinfos), Roztoczol extra płynny 8 (Tetradifon),

herbicyd, insektycyd, fungicyd i akarycyd – DNOC 50 (DNOC).

Głównym celem tych badań było określenie wpływu otoczenia środowiska reakcji na skuteczność rozkładu pestycydów. W tym celu nabój o masie 100 g, składający się z Saletrolu i pestycydów, owinięty lontem pentrytowym umieszczono w pojemniku plastikowym o poj. 1,5 $dm^3$ i obsypano piaskiem (1200 $cm^3$). Detonację naboju przeprowadzono w komorze badawczej. W próbkach piasku po detonacji oznaczano zawartość nie rozłożonych pestycydów.

Wyniki uzyskane z rozkładu pestycydów za pomocą materiału wybuchowego heterogenicznego typu Saletrol wskazują na dużą pozostałość nie rozłożonych pestycydów. Dla trzech z nich (Enolofos 500 EC, Nexion EC 40 oraz DNOC 50) pozostałość po rozkładzie wynosiła od 54,8 do 117,2 mg sbcz/kg piasku. Tłumaczyć to należy niekorzystnymi warunkami detonacji (słaby opór otoczki materiału wybuchowego, jakim była mała ilość piasku, oraz mała średnica naboju). Otrzymane wyniki rozkładu są znacznie gorsze od tych, jakie uzyskano w bloku ołowianym.

Wnioski z tych badań były podstawą do opracowania metody spalania detonacyjnego w glebie. Przyjęto następujące założenia:

- produkty detonacyjnego spalania zostaną wprowadzane (wbite) do gleby,

- ewentualne pozostałości nie rozłożonego środka ochrony roślin wskutek burzącego działania gazów zostaną wymieszane z urobioną glebą,
- dla pobrania do badań reprezentacyjnej próbki gleby, wielkość ładunku i głębokość jego umieszczenia powinny być tak dobrane, żeby zruszona i podrzucona gleba przynajmniej w połowie spadła do wytworzonego leja, z którego następnie zostanie pobrana.

Sposób przeprowadzenia detonacji oparto na metodyce wypracowanej i stosowanej w wojskach saperskich (rozdz. 4.3). Obliczono, że wytworzony ładunek materiału wybuchowego (Saletrolu) ze środkiem ochrony roślin o masie 2 kg i średnicy 180 mm zostanie umieszczony w przygotowanym otworze strzałowym w gruncie na głębokości 120 cm (rozdz. 4.3.3 i rozdz. 4.3.4).

Wytworzenie ładunku, zdolnego do detonacji, mieszaniny saletry amonowej porowatej z paliwem, którym jest odpadowy pestycyd wymaga spełnienia odpowiednich warunków. Obliczenie parametrów użytkowych (rozdz. 4.3.2) przeprowadzono, przy założeniu że reakcja detonacyjnego spalania mieszaniny przebiega w warunkach stechiometrycznych. Obliczone parametry użytkowe pozwalają ocenić, czy uzyskana temperatura wybuchu jest wystarczająca do rozkładu pestycydu, jak również ocenić takie parametry, jak: koncentracja energii i ciśnienie, które decydują o kruszeniu skał oraz zdolności do wykonania pracy, co z kolei rzutuje na tzw. usyp urobku.

Parametry te pośrednio informują o ekonomicznej możliwości wykorzystania otrzymanego materiału wybuchowego. Dla przeterminowanych pestycydów oznaczono ciepło spalania i skład chemiczny oraz ustalono hipotetyczny sumaryczny wzór. Dla zapewnienia mieszaninie niezawodności do detonacyjnej przemiany do składu wprowadzono:

$$x\%\ NH_4NO_3 \text{ i } y\% \text{ paliwa}$$

gdzie:

$x = 100\% - (1/3 \times 5{,}47 + 2/3 \times \text{zawartości pestycydu})\%$,

$y = 1/3 \times 5{,}47\%$ oleju $+ 2/3\ x\%$ zawartości pestycydu (rozdz. 4.3.2, tab. 9).

Przy niskiej wartości ciepła spalania odpadowego pestycydu należy zwiększyć procentowy udział oleju parafinowego, a zmniejszyć procentowy udział pestycydu tak, aby temperatura wybuchu nie była niższa od 1773 K.

W ten sposób przygotowano ładunki mieszanin wybuchowych zawierających 22 pestycydy, których nazwy handlowe i zawarte w nich substancje biologicznie czynne przedstawiono w rozdz. 4.3.1, tab.7.

Po zdetonowaniu tych ładunków pobierano próbki gleby do analizy na zawartość substancji biologicznie czynnej (rozdz. 4.3.5). Ekstrakcję zawartości substancji biologicznie czynnej z gleby (rozdz. 4.3.6) oraz oznaczanie pozostałości środka ochrony roślin w pobranej glebie (rozdz. 4.3.7) przeprowadzono podobnie jak poprzednio. Dyskusję nad interpretacją otrzymanych chromatogramów przedstawiono w rozdz. 5.3, a uzyskane wyniki zamieszczono w tab. 17.

Podsumowując wyniki otrzymane z detonacyjnego rozkładu 22 pestycydów w otworach strzałowych w glebie, należy zauważyć, że dla większości z nich zawartość substancji biologicznie czynnej w pobranych próbkach po rozkładzie była poniżej progu granicy oznaczalności. Wynika stąd, że rozkład tych związków był bardzo wysoki. Dla kilku pestycydów: Roztoczolu extra płynego 8, Enolofosu 500 EC, Sadoplonu 75 WP oraz Diuronu koncentratu, pobrane próbki gleby po detonacji zawierały dużą pozostałość substancji biologicznie czynnej. Należy przypuszczać, że detonacja w tym przypadku była niepełna ze względu na dużą zawartość wody lub inertnego rozcieńczalnika w próbkach; substancje te flegmatyzują proces detonacji. W takim przypadku należy zwiększyć zawartość oleju, a zmniejszyć zawartość pestycydu w wytworzonym materiale wybuchowym.

Należy przypuszczać, że przeprowadzenie rozkładu detonacyjnego przy dużym oporze otoczki (otwory w skale) wpłynie pozytywnie na rozkład również tych pestycydów.

Dla próbek z grupy herbicydów (rozdz. 4.3.8, tab. 10) przeprowadzono dodatkowo testy na fitotoksyczność opisane w rozdz. 4.3.8. Omówienie otrzymanych wyników przedstawiono w rozdz. 5.7, tab. 20÷22 oraz na rys. 46÷49. Nie odnotowano w żadnej z prób objawów fitotoksycznego działania na roślinę uprawną. Potwierdza to

nieobecność lub śladową ilość pozostałości herbicydu w glebie pobranej z miejsc detonacyjnego rozkładu.

Dla uzyskania pełnego obrazu możliwości destrukcji pestycydów metodą detonacyjnego spalania przeprowadzono rozkład DNOC 50 oraz Roztoczolu extra płynnego 8, Enolofosu 500 EC, Sadoplonu 75 WP i Diuronu koncentratu w warunkach docelowego wykorzystania tej metody, czyli w otworach strzałowych w skale. Do jednego otworu strzałowego o średnicy 110 mm i długości 28 m wprowadzano 100 kg Saletrolu sporządzonego zgodnie z opisem rozdz. 4.3.4. Przeprowadzono pięć oddzielnych rozkładów detonacyjnych każdego z ww. pestycydów (rozdz. 5.4). Dla Saletrolu zawierającego DNOC 50 zmierzono prędkość detonacji w otworze strzałowym na odcinku 9,90 m. Zmierzona wartość wynosiła 3600 ± 100 m/s. Ekstrakty otrzymane z pobranych próbek analizowano metodą chromatografii gazowej na zawartość pozostałości DNOC i w żadnym z nich nie wykryto śladów DNOC. Dla pozostałych 4 pestycydów również w żadnym ekstrakcie z pobranych próbek nie wykryto pozostałości ww. substancji, co świadczy, że zawartość tych substancji może być jedynie poniżej progu granicy oznaczalności.

Podsumowując, należy stwierdzić, że metoda detonacyjnego spalania miała parametry korzystne dla radykalnego sposobu unieszkodliwiania tej grupy odpadów niebezpiecznych i z uwagi na dużą prędkość przemieszczania strefy reakcji 3600 m/s, wysoką temperaturę do 2900 K oraz szybkie ochłodzenie produktów spalania, sprowadza niebezpieczeństwo powstawania PCDDs i PSDFs do minimum. Zastosowanie metody jest możliwe dla unieszkodliwiania związków chloro-organicznych, a szczególnie wskazane jest do związków z ugrupowaniem nitrowym. Dużą zaletą metody jest też jej aspekt praktyczny – rozdrobnienie materiału skalnego przy użyciu Saletrolu zawierającego jako paliwo pestycydy nie odbiegało jakością od rozdrobnienia urobku otrzymanego z zastosowaniem tradycyjnego Saletrolu.

Należy stwierdzić, że teza pracy mówiąca o możliwości wykorzystania spalania detonacyjnego do unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych została potwierdzona, a założony cel pracy został osiągnięty.

## 7. WNIOSKI

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań rozkładu środków ochrony roślin metodą detonacyjnego spalania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- Rozkład przebadanych środków ochrony roślin materiałami wybuchowymi homogenicznymi daje zadowalające wyniki – uzyskano stopień rozkładu substancji biologicznie czynnej w 99,5% do ponad 99,99% (badania w bloku ołowianym).
- Detonacyjny rozkład w komorze wybuchowej w osłonie piasku wskazuje na duże ilości substancji biologicznie czynnej w produktach rozkładu – powyżej granicy oznaczalności.

  Dla trzech pestycydów (Enolofos 500 EC, DNOC 50 oraz Nexion EC 40) pozostałość po rozkładzie wynosiła od 54,8÷117,2 mg sbcz/kg nośnika (piasku), co potwierdza wpływ otoczenia środowiska reakcji detonacji na jej wynik.
- Dla kilku pestycydów rozkładanych metodą detonacyjnego spalania w glebie stwierdzono pozostałość substancji biologicznie czynnej powyżej granicy oznaczalności. Ilości te w przypadku herbicydów nie wpłynęły negatywnie na wyniki testów fitotoksyczności.
- Detonacyjny rozkład pestycydów w otworze strzałowym w skale wskazuje na brak pozostałości substancji biologicznie czynnej w produktach rozkładu i dowodzi najlepszych warunków do prowadzenia tego typu unieszkodliwiania. Próbki, które wykazywały wysoką zawartość substancji biologicznie czynnej w glebie rozkładane w skale, miały zawartość substancji biologicznie czynnej poniżej progu oznaczalności.
- Detonacyjny rozkład pestycydów w skale może mieć również uzasadnienie dla pestycydów, które zawierają chlor. Prawdopodobieństwo powstania dioksyn i furanów spada do minimum.

Metoda ta jest szczególnie godna polecenia dla pestycydów zawierających grupy nitrowe ze względu na ich wybuchowy charakter.

- Metoda detonacyjnego rozkładu pestycydów w skale jest godna uwagi ze względu na ochronę środowiska. Rozkład pestycydów tą metodą powinien być preferowany, ponieważ wapień jurajski (pozyskiwany w czasie detonacyjnego urabiania skał) jest wypalany w piecach obrotowych, co stanowi dodatkowe zabezpieczenie rozkładu śladowych ilości pestycydów, które mogą pozostać w skale w przypadku błędów popełnionych w pracach strzałowych.

## LITERATURA


1. Adadurov G.A., Breusov O.N., Dremin A.N., Lazarev A.I.: K voprosu o sohranenii organiczeskich veszczestv posle vozdejstvija na nich udarnych volη, Fiz. Gor. Vzr. 2(4), 130-135, 1966.
2. Amador A.C., Uijetewaal A.: Buried Pesticides Waste Hazard to Poland, Waste Manage. Res. 10, 128-132, 1992.
3. Ashley K.: Ultrasonic Extraction and Field Portable Anodic Stripping Voltarnmetry of Lead from Environmental Samples, Electroanalysis 7, 1189-1192, 1995.
4. Askew J., Ruzicka J.H., Wheals B.B.: A Gas Chromatographic Technique Based on the Detection of Methylated Hydrolysis Products, J. Chromatogr. 41, 180–187, 1969.
5. Balkovoi P.J., Ostroushko I.A.: O zachvate jadovitych gazov gornymi porodami, Vzryvn. Delo, Sbornik 68(25), 37-47, Izd. Nedra, Moskva 1970.
6. Barbera J.C., Lopez F.J., Hernandez F., Medina J., Pastor A.: Gas Chromatographic Determination of Organochlorine Pesticides; Contamination of Dicofol, Fenson, and Tetradifon in Fish and Natural Waters of a Wet Area Beside the Mediterranean Sea, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 36, 211–218, 1986.
7. Benestad C.: Incineration of Hazardous Waste in Cement Kilns, Waste Manage. Res. 7, 351-361, 1989.
8. Bernadinier M.N., Szurygin A.P.: Ognievaja pererabotka i obezvreživanije promyszlennych otchodov, Izd. Chimija, Moskva 1990.
9. Bernardini G., Spinelli O., Presutti C.: Evaluation of the Developmental Toxicity of the Pesticide MCPA and Its Contaminants Phenol and Chlorocresol, Environ. Toxicol. Chem. 15(5), 754-760, 1996.
10. Biegańska J., Matyszkiewicz B.: Nowoczesne przemysłowe materiały wybuchowe źródłem emisji toksycznego tlenku glinu, Gór. Odkryw. 42(5-6), 127-133, 2000.

11. Biegańska J.: Ochrona środowiska w aspekcie eksploatacji surowców mineralnych metodą kruszenia materiałami wybuchowymi, Materiały z Konferencji Naukowo-Technicznej: "Jakość Środowiska Techniki i Technologie", KOMEKO 2001, 237-248, Szczyrk 13-15.03. 2001.
12. Biziuk M.: Metody izolacji i oznaczania lotnych związków chlorowco-organicznych oraz wybranych pestycydów w wodach naturalnych i uzdatnionych, Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, Chemia Nr 31, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1994.
13. Bodzek M., Bohdziewicz J., Konieczny K.: Techniki membranowe w ochronie środowiska, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
14. Bohdziewicz J.: Biodegradation of Phenols and Cyanides from Pseudomonas sp. Immobilized onto Ultrafiltration Membranes, Process Biochem. 33, 189-197, 1998.
15. Breivik K., Pacyna J.M., Münch J.: Use of Alpha-, β- and Gamma-Hexachlorocyclohexane in Europe, Sci. Total Environ. 239(1-3), 151-163, 1999.
16. Buczkowski D., Pągowski W.: Perspektywy prowadzenia prac strzałowych przy użyciu granulowanych materiałów wybuchowych, Gór. Odkryw. 38(2), 39-45, 1996.
17. Bulewicz E.M., Janicka E.: Spalanie paliw odpadowych–problemy chemiczne, Paliwa z odpadów '97, Praca zbiorowa pod red. Janusza W. Wandrasza i Jana Nadziakiewicza, 19-27, Gliwice 1997.
18. Cassista A., Mallet V.N.: Simultaneous GLC Determination of Fenitrothion, Aminocarb and Their Corresponding Hydrolysis Products in Water, Chromatographia 18(6), 305–308, 1984.
19. Chiarenzelli J. R., Scrudato R. J., Rafferty D. E. and in.: Photocatalytic Degradation of Simulated Pesticide Rinsates in Water and Water + Soil Matrixes. Chemosphere 30(1), 173-185, 1995.
20. Chiron S., Fernandez-Alba A., Rodriguez A., Garcia-Calvo E.: Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-Art., Water Res. 34(2), 366-377, 1999.
21. Cook R.L., Ellis B.G.: Soil Management. A World View of Conservation and Production, John Wiley & Sons, New York 1987.

22. Czaplicki E., Podgórska B., Rogalińska M.: Chlorinated Hydrocarbons Content in Tombs in Poland, Materiały 4th Forum HCH and Unwanted Pesticides, 63-73, Poznań 15-16 January, 1996.
23. Dempsey C.R., Oppelt E.T.: Incineration of Hazardous Waste: a Critical Review Update, Air Waste 43(1), 25-73, 1993.
24. Dipendaal M., Klein A., Oude Boerrigter P. van der Meij J., de Walle F.: Long-Term Effectiveness of Isolation Techniques for Contaminated Soils, Waste Manage. Res. 11, 481-492, 1993.
25. Dojlido J. R.: Chemia wód powierzchniowych, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
26. ELI Eco Logic. Inc. Announces Commercial PCB Waste Destruction. Toronto, Canada, 9 February 1996.
27. Eremenko L.T., Nesterenko D.A.: Relationship between Brisance of Explosives and their Molecular-Atomic Structures, Propellants Explos. Pyrotech. 14, 181-186, 1989.
28. Evans M.W., Ablov C.M.: Theories of Detonation, Chem. Rev. 61(2), 129-178, 1961.
29. Fickett W., Davis W.C.: Detonation, Berkeley-Los Angeles-London, University of California Press 1962.
30. Francis M.B.: Toxic Substances in the Environment, John Wiley & Sons, New York 1994.
31. Frołov J.W.: Teorija gorenija i vzryva, Izd. Nauka, Moskva 1981.
32. Gorol Cz., Sobala J., Świetlik M.: Badania bezpieczeństwa wobec metanu i pyłu węglowego górniczych środków strzałowych, w wyniku których możliwe było rozszerzenie zakresu ich stosowania w kopalniach węgla, rud i soli, Konferencja 40-lecie działalności GIG, Główny Instytut Górnictwa, Katowice 1985.
33. Gough M.: Dioksyna: postrzeganie, oszacowania, środki zaradcze, Wiad. Chem. 50(5-6), 469-496, 1996.
34. Gray B.F., Yang C.H.: On the Unification of the Thermal and Chain Theories of Explosion Limits, J. Phys. Chem. 69, 2747-2750, 1965.

35. Grochowalski A., Lasa J.: Dioksyny - PCDDs - groźne trucizny dla człowieka i środowiska przyrodniczego, Wydawnictwo AGH, Kraków 1989.
36. Gutenmann W.H., Lisk D.J.: Estimation of Residues of Uracil Herbicides by Gas Chromatography After Evaporative Co-Distillation, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 51(3), 688–690, 1968.
37. Hallemer-Frey H.A., Tracis C.C.: Human Exposure to Dioxin from Combustion Sources. Emission from Combustion Processes: Origin, Measurement, Control. Clemont R., Kagel R., Lewis Publishers, Boston 1991.
38. Harris C.R., Chapman R.A., Harris C., Tu C.M.: Biodegradation of Pesticides in Soil. Rapid Induction of Carbamate Degrading Factors after Carbofuran Treatment, J. Environ. Sci. Health. B19(1), 1-11, 1984.
39. Hoffmann K.H., Tscheschlok K.: Plasma–Treatment of Toxic residues, Waste Manage. Int., Vol. 1/ Ed. by Karl J. Thomé-Kozmiensky, Berlin 1992.
40. Horiba M.: Report by the Panel on Malathion and Dichlorvos Residues in Grain, Analyst 287, 189–191, 1984.
41. Hornsby A.G., Wauchope R.D., Hemer A.E.: Pesticide Properties in the Environment, Springer, New York 1995.
42. Hua L., Shanhong W.: Ammonium Nitrate Explosives, National Defense Industry Press, China 1970.
43. Kamrin M.A.: Pesticide Profiles Toxicity, Environmental Impact and Fate, Levis Publishers, New York 1997.
44. Karstensen K.H.: Disposal of Obsolete Pesticides in a Cement Kilns–an Alternative to Dedicated Incinerators?, 5th International HCH and Pesticides Forum, 185-191, Basque Country, 25-27 June, 1998.
45. Kennedy M.V., Stojanovic B.J., Shuman F.L.: Chemical and Thermal Methods for Disposal of Pesticides, Residue Rev. 29, 89, 1969.
46. Kleppinger E.: Cement Clinker: An Environmental Sink for Residues from Hazardous Waste Treatment in Cement Kilns, Waste Manage. 13(8), 553-572, 1993.
47. Konieczny K., Bodzek M.: Zaawansowane techniki membranowe-teoria i praktyka, Inż. Ochr. Środ. 4(3-4), 413-45, 2001.

48. Konieczyński J., Malina A.: Koncepcja skumulowanego wskaźnika uciążliwości ekologicznej produktu, Gosp. Paliw. 3, 16-20, 2000.
49. Konieczyński J., Malina A.: Koszty ochrony powietrza przed zanieczyszczeniami pyłem i szkodliwymi gazami, Chem. Inż. Ekol. 6(4), 263-276, 1999.
50. Kostowska B., Kramer H., Piasecka-Grzeszek A.: Metoda oznaczania pozostałości kwasu 4-chloro-2-oksy-3-benzotiazolinooctowego (benazoliny) w glebie i materiale roślinnym, Chem. Anal. 26, 449–453, 1981.
51. Koszeckina L. P., Babiczeva A. F.: Issledovanije kinetiki gidroliza butiłovogo efira 2,4-dichlorfenoksiksusnoj kisłoty v vodnych roztvorach, Chim. Technol. Vody, 3(4), 326-327, 1981.
52. Kowalewicz A.: Podstawy procesów spalania, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
53. Kowalska M., Bodzek M., Bohdziewicz J.: Biodegradation of Phenols and Cyanides Using Membranes with Immobilized Microorganism, Process Biochem. 33, 189-197, 1998.
54. Krupin A.V., Solovev V. Ja., Sheftel N.I., Kobelev A.G.: Geformacija metallov vzryvom, Izd. Metallurgija, Moskva 1975.
55. Lee G., Jones-Lee A.: A Groundwater Strategy for Lined Landfills, Environ. Sci. Technol. 28, 584-585, 1994.
56. Maniara G., Pietr S.J.: Gas Chromatographic Determination of Lenacil and Pyrazon in Soil and Bacterial Cultures, J. Chromatogr. 189, 89–93, 1980.
57. Masten S.J., Davies S.H.R.: The Use of Ozone to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters, Environ. Sci. Technol. 28, 180-185, 1994.
58. Materna K., Miłosz I., Miesięc I., Cote G., Szymanowski J.: Recovery of Phenols from Aqueous Streams by the Cloud Point Technique with Oxyethylated Methyl Dodecanoates as Surfactants, Environ. Sci. Technol. 35, 2341-2346, 2001.
59. Mazur M., Oleniacz R., Bogacki M., Słupek S.: Odpady pestycydowe jako paliwo zastępcze w piecach obrotowych do wypalania klinkieru cementowego, Paliwa z odpadów tom III, Praca zbiorowa pod red. Janusza W. Wandrasza i Jana Nadziakiewicza, 41-52, Gliwice 2001.

60. Mazur M., Oleniacz R., Bogacki M., Słupek S.: Pesticide Waste Incineration in the West Process Cement Kiln. Proceedings of 28th International Symposium on Combustion, University of Edinburgh, 335-402, Scotland July 30–August 4, 2000.
61. Melnikov N. N.: Chimija i technologija pesticidov, Izd. Chimija, Moskva 1974.
62. Metody instrumentalne w kontroli zanieczyszczeń środowiska, [red.] Namieśnik J., Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 1992.
63. Meyer R.: Explosives, Verlag Chemie, Weinheim 1977.
64. Miksch K., Schürmann B.: Toxizitätsbestimmung von Zinksulfat, Kupfersulfat und Phenol anhand verschiedener Methoden. Z. Wasser Abwass. Forsch. 21, 193-198, 1988.
65. Mindeli E.O., Chudjakov M.JA.: Vlijanie tipa MV i fiziko-mechaniczeskich svojstv vzryvajemych porod na obrazovanije gazov v atmosfere vyrabotok, Vzryvn. Delo, Sbornik 72(29), 147-150, Izd. Nedra, Moskva 1973.
66. Modrzejewski Sz., Łabuda I.: Określenie zasięgu strefy zagrożenia toksycznymi produktami wybuchowego urabiania złóż w górnictwie odkrywkowym. Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Nr 91, 285-297, VII Krajowy Zjazd Górnictwa Odkrywkowego: „Nauka-Technika-Środowisko", Wrocław 2000.
67. Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A., Sarna M.: Paliwa z odpadów a przemysł cementowy, Paliwa z odpadów tom III, Praca zbiorowa pod red. Janusza W. Wandrasza i Jana Nadziakiewicza, 23-30, Gliwice 2001.
68. Munnecke D. M.: Enzymatic Detoxification of Waste Organophosphate Pesticides, J. Agric. Food Chem. 28, 105-111, 1980.
69. Murphy R.T., Hofberg A.H., Buser H.R.: Collaborative Study of a Gas Chromatographic Method for the Analysis of Atrazine, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 54(3), 697–699, 1971.
70. Murphy R.T., Hofberg A.H., Buser H.R.: Collaborative Study of a Gas Chromatographic Method for the Analysis of Prometryne, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 54(3), 703–705, 1971.
71. Nadziakiewicz J.: Spalanie stałych substancji odpadowych. Wydawnictwo Gnome, Katowice 2001.

72. Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L.: Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
73. Namieśnik J., Łukasiak J., Jamrógiewicz Z.: Pobieranie próbek środowiskowych do analizy. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995.
74. Namieśnik J., Rachoń J., Zasławska L., Olszak-Pawelec M., Pawelec Z.: Unieszkodliwienie zawartości mogilnika w Górze Pomorskiej z wykorzystaniem urządzenia do pirolitycznego rozkładu substancji stałych, Ochr. Powietrza Probl. Odpadów 33(3), 106-112, 1999.
75. Nowak J.: Dynamika biologicznego i abiotycznego rozkładu niektórych pestycydów w glebie oraz ich wpływ na ilość biomasy żywych mikroorganizmów, Rozprawy/Akademia Rolnicza w Szczecinie Nr 169, Szczecin 1995.
76. Ochrona Środowiska 2002, Główny Urząd Statystyczny, Warszawa 2002.
77. Olofsson Stig O.: Applied Explosives Technology for Construction and Mining, Nora Boktryckeri AB, Sweden 1990.
78. Oppelt E.T.: Incineration of Hazardous Waste, A Critical Review, J. Air Poll. Control Assoc. 37(5), 558-586, 1987.
79. Paramonov P.A.: K voprosu o metodikie analiza vzryvnych gazov na soderzanie okisłov azota, Vzryvn. Delo, Sbornik 51(8), Izd. Gosgotechizdat, Moskva 1963.
80. Patent australijski AU 8663-061A (1987).
81. Patent brytyjski GB 2024-016 (1980).
82. Patent europejski EP 524738 (1993).
83. Patent kanadyjski CA 2041-452A (1991).
84. Patent USA US 3161551 (1964).
85. Patent USA US 4417-977A (1983).
86. Patent USA US 4995-969A (1991).
87. Patent USA US 5043054A (1991).
88. Patent USA US 5051-030A (1991).
89. Patent WO 9503259 (1995).

90. Pawlikowska D.: Metody retencyjno-ewaporacyjne unieszkodliwiania pestycydów w ściekach, Przem. Chem. 66, 413-416, 1987.
91. Person P.A., Holmberg R., Lee J.: Rock Blasting and Explosives Engineering, CRC Press LLC, New York 1994.
92. Pestycydy-występowanie oznaczanie i unieszkodliwianie, Praca zbiorowa pod red. Bziuka M., Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
93. Pomiary cieplne pod red. Tadeusza R. Fodemskiego, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
94. Prace minerskie i niszczenia, Seria Inżynieria 572, Praca zbiorowa MON, Warszawa 1994.
95. Pruszyński S., Stobiecki S., Siłowiecki A., Śliwiński W., Stobiecki T.: Obsolete Pesticides in Poland–Inventory and Impact on the Environment, OECD-FAO-UNEP Work-Shop on Obsolete Pesticides, Aleksandria USA 13-15 September, 2000.
96. Pruszyński S., Stobiecki S.: An Overview of Polish Activities on Obsolete Pesticides Problems. Materiały 6th International HCH and Pesticides Forum, 109-113, Poznań 20–22 March, 2001.
97. Ramsteiner K., Hormann W.D., Eberle D.O.: Multiresidue Method for the Determination of Triazine Herbicides in Field-Grown Agricultural Crops, Water, and Soils, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 75(1), 192–201, 1974.
98. Räsänen L., Hattula M.L.: The Mutagenicity of MCPA and its Soil Metabolites, Chlorinated Phenols, Catechols and Some Widely Used Slimicides in Finland, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 18(5), 565-571, 1977.
99. Rossi B.D.: Vlijanije vielicziny i materiała zabojki na sostav i koliczestvo jadovitych gazov obrazujuszczichsja pri vzryve, Vzrywn. Delo, Sbornik 60(17), 254-257, Izd. Nedra, Moskva 1966.
100. Różański L.: Przemiany pestycydów w organizmach żywych i środowisku, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1992.
101. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 października 1998 r. w sprawie szczegółowych zasad usuwania i unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych (Dz. U. Nr 145, poz. 942).

102. Rump H.H., Krist H.: Laboratory Manual for the Examination of Water, Waste and Soil, VCH Verlagsgesselschaft GmbH, Weinheim 1988.
103. Schneider D., Beckstrom B.D.: Cleanup of Contaminated Soils by Pyrolysis in an Indirectly Heated Rotary Kiln, Environ. Progress 9(3), 165-168, 1990.
104. Schnoor J.L.: Fate of Pesticides and Chemicals in the Environment, John Wiley & Sons, New York 1992.
105. Sinabell J.: Die Messung des Kohlenoxyd– und Nitroseegehaltes von Sprengstoffschwaden, Explosivstoffe 8, 141-147, 1960.
106. Smith J. M., Payne G. F., Lumpkin J. A., Karns J. S.: Enzyme Based Strategy for Toxic Waste Treatment and Waste Minimalization, Biotechnol. Bioeng. 39(7), 741-752, 1990.
107. Smith M.: Dissolving Metal Reduction, in Reduction: Techniques and Application in Organic Synthesis, Augustine R.L., Ed., Marcel Dekker, New York 1968.
108. Sobala J., Rosmus P.: System zarządzania bezpieczeństwem pracy w zakładach górniczych, Główny Instytut Górnictwa, Katowice 1997.
109. Sobala J., Świetlik M.: Zagrożenie tlenkiem węgla i tlenkami azotu związane z wykonywaniem robót strzałowych, Główny Instytut Górnictwa, Katowice 1991.
110. Sobala J.: Ryzyko przy prowadzeniu robót strzałowych w odkrywkowych kopalniach, Konferencja–Technika strzelnicza w górnictwie, Ustroń-Jaszowiec 2001.
111. Spain J.C.: Biodegradation of Nitroaromatic Compounds, Ann. Rev. Microb. 49, 523-555, 1995.
112. Standard Reference Database Number, Informacje Internetowe: NIST Chemistry Web Book.
113. Stobiecki S., Cieszkowski J., Siłowiecki A., Stobiecki T.: Disposal of Pesticides as an Alternative Fuel in Cement Kiln. Project Outline. Materiały 6$^{th}$ International HCH and Pesticides Forum, 285-289, Poznań 20–22 marca 2001.

114. Stobiecki S., Pruszyński S., Siłowiecki A., Czaplicki E.: Składowanie nieprzydatnych pestycydów w Polsce – zagrożenie dla środowiska, Materiały 34 Sesji Nauk. Inst. Ochrony Roślin, cz. I, 37-43, Poznań 1994.
115. Stobiecki S., Pruszyński S., Siłowiecki A., Czaplicki E.: The Problem of Disposing of Unwanted Pesticides in Poland, Materiały First SETAC World Congress Ecotoxicology and Environmental Chemistry–a Global Perspective, 208–210, Lizbona 28–31 marca 1993.
116. Stobiecki S., Pruszyński S.: Program rozwiązania problemu nieprzydatnych pestycydów w Polsce. Materiały 35 Sesji Nauk. Inst. Ochr. Roślin, cz. I, 60-66, Poznań 1995.
117. Stobiecki S., Siłowiecki A., Giza I., Broda K.: Rozkład środków ochrony roślin w odciekach z mogilnika w Niedźwiadach przy użyciu preparatów bakteryjnych. Post. Ochr. Roślin 38(2), 568-571, Poznań 1998.
118. Stobiecki S.: Progress and Developments on Unwanted Pesticides in Poland, Materiały 4th Forum HCH and Unwanted Pesticides, 108-109, Poznań 15-16 January, 1996.
119. Stojanovic B.J., Hutto F., Kennedy M.V., Shuman F.L.: Mild Thermal Degradation of Pesticides, J. Environ. Qual. 1(4), 397-403, 1972.
120. Stojanovic B.J., Kennedy M.V., Shuman F.L.: Edaphic Aspects of the Disposal of Unused Pesticides, Pesticide Wastes, and Pesticide Containers, J. Environ. Qual. 1(1), 54-65, 1972.
121. Svietlov B.JA.: Jadovityje gazy pri vzryvnych rabotach, Vzrywn. Delo, Sbornik 45(2), 101-116, Izd. Gosgortechnizdat, Moskva 1960.
122. Szymanowski J., Gawałek J., Praczyk T.: Selection of Potential Herbicide Emulsion Formulation. Pol. J. Appl. Chem. 49(3), 423-429, 1995.
123. Talens-Alesson F.I., Adamczak H., Szymanowski J.: Micellar-Anhanced Ultrafiltration of Phenol by Means of Oxyethylated Fatty Acid Methyl Esters, J. Membrane Sci. 192, 155-163, 2001.
124. Talens-Alesson F.I., Urbański R., Szymanowski J.: Evolution of Resistance to Permeation During Micellar Enhanced Ultrafiltration of Phenol and 4-nitrophenol, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 178, 71-77, 2001.

125. The Agrochemicals Handbook, The Royal Society of Chemistry, The University, Nottingham 1987.
126. Thomason T. B., Hong G. T.: The MODAR Supercritical Oxidation Process, Innovative Hazardous Waste Treatment Technology, Series: Thermal Processes, Swallow K. C., & Modell M., Technomic Publishing, New York 1990.
127. Thyssen N.: Pesticides in Groundwater: an Europen Overview, 5th International HCH and Pesticides Forum, 45-55, Basque Country 25-27 June, 1998.
128. Trębiński R., Trzciński W.A.: Determination of an expansion isentrope for detonation products of condensed explosives, J. Tech. Phys. 40(4), 447-504, 1999.
129. Uchwała Nr 219 Rady Ministrów z dnia 29 października 2002 r. w sprawie krajowego planu gospodarki odpadami, Monitor Polski Nr 11, poz. 159.
130. United Nations Food and Agriculture Organization. Disposal of Bulk Quantities of Obsolete Pesticides in Developing Countries 1996.
131. Urbański T.: Chemistry and Technology of Explosives, Pergamon Press, Oxford, Vol. 4, 1994.
132. Verma B.C., Sood R.K., Sharma D.K., Sidhu H.S., Saroj Chauhan: Improved Spectrophotometric Method for the Determination of Thiram Residues in Grains, Analyst 109, 649–650, 1984.
133. Walker F.E., Wasley R.J.: A General Model for the Shock Initiation of Explosives, Propellants and Explos. 1, 73-80, 1976.
134. Wallnofer R.R., Engelfardt G.: Microbiol. Degradation of Pesticides. Chemistry of Plant Protection, 2 Degradation of Pesticides, Desiccation and Defoliation. Ach-Receptors as Targets, Springer Verlag, Berlin 1989.
135. Wandrasz J. W.: Likwidacja odpadów pestycydowych na podstawie badań prowadzonych przez Politechnikę Śląską, Materiały Konferencji „Odpady Pestycydowe", Szczyrk/Bielsko Biała 1994.
136. Wandrasz J.W., Biegańska J.: Odpady niebezpieczne. Podstawy teoretyczne, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2003.
137. Wandrasz J.W.: Gospodarka odpadami medycznymi, Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Poznań 2000.

138. Wandrasz J.W.: Współczesne spalanie odpadów a ochrona środowiska. Ochr. Środ., 1(72), 33-35, 1999.
139. Waxman M.F.: Agrochemical and Pesticide Safety Handbook, Levis Publishers, New York 1998.
140. White-Stevens R.: Pesticides in the Environment, Vol. I Marcel Dekker, New York 1971.
141. Wilk R., Ksiądz A., Szlęk A.: Powstawanie i metodyka pomiarów wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w procesach spalania, Materiały Konferencji XVII Zjazdu Termodynamików, 1575-1582, Zakopane 6-12 września, 1999.
142. Wilk R.: Podstawy niskoemisyjnego spalania. Wydawnictwo Gnome, Katowice 2000.
143. Witkiewicz Z.: Podstawy chromatografii, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1992.
144. Włodarczyk E.: Wstęp do mechaniki wybuchu, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 1992.
145. Wodageneh A.: Obsolete Pesticides: Problems, Prevention and Disposal, 5th International HCH and Pesticides Forum, 21-27, Basque Country 25-27 June, 1998.
146. Wybieralski J., Włodarczyk M.: Wpływ mogilników na środowisko. Dylematy ochrony przyrody XXI wieku, [red.] M. Ciaciura, Szczecin 2002.
147. Xuguang W.: Emulsion Explosives, Metallurgical Industry Press, China 1994.
148. Yip G., Howard S.F.: Extraction and Procedure for the Gas Chromatographic Determonation of Four Dinitrophenolic Pesticides, J. Assoc. Off. Anal. Chem. 51(1), 24–28, 1968.
149. Zaniewski Z., Łozowska Stupnicka T.: Zastosowanie technologii plazmy do unieszkodliwiania odpadów, Paliwa z odpadów tom III, Praca zbiorowa pod red. Janusza W. Wandrasza i Jana Nadziakiewicza, 93-100, Gliwice 2001.

# UNIESZKODLIWIANIE ODPADOWYCH ŚRODKÓW OCHRONY ROŚLIN METODĄ DETONACYJNEGO SPALANIA


Streszczenie

Odpady niebezpieczne stanowią istotne zagrożenie dla zdrowia ludzi i środowiska. Przykładem groźnych odpadów są środki ochrony roślin (ś.o.r.) zwane pestycydami.

Opracowano i opatentowano wiele metod fizycznych, chemicznych i biologicznych unieszkodliwiania tych odpadów. Najskuteczniejszym sposobem likwidacji jest jednak termiczna degradacja.

Pomimo licznych prac i opracowań metod termicznego unieszkodliwiania, nie udało się rozwiązać całkowicie problemu utylizacji niektórych środków ochrony roślin. W pracy tej podjęto badania w kierunku opracowania metody ich detonacyjnego spalania.

Przebadano skuteczność rozkładu 22 związków będących przedstawicielami poszczególnych grup (herbicydy, insektycydy, fungicydy, akarycydy). Zaprojektowano składy materiałów wybuchowych, w których paliwem były pestycydy. Rozkład ich prowadzono w bloku ołowianym, komorze wybuchowej w osłonie piasku, oraz w glebie. Dla kilku pestycydów rozkład detonacyjny przeprowadzono w warunkach przemysłowego urabiania skał.

Ocenę skuteczności rozkładu badanych środków ochrony roślin prowadzono metodą chromatografii gazowej i chromatografii cieczowej, a w przypadku herbicydów dodatkowo - metodą testu biologicznego.

Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano metodę detonacyjnego spalania środków ochrony roślin jako nowy sposób utylizacji odpadowych pestycydów. Metoda może być szczególnie przydatna dla związków zawierających grupy $NO_2$.

# NEUTRALISING OF WASTE PESTICIDES BY MEANS OF EXPLOSIVE BURNING


Summary

Dangerous waste are important threat for people's health and for the environment. The example of threatening waste are pesticides.

There many physical, chemical, biological and thermal methods for neutralising such waste invented and patented. The most efficient method of liquidate appeared to be thermal degradation.

In spite of many works and ways of thermal neutralising, problem of utilization of some kinds of pesticides still remains unsolved. This work shows research undertaken for creating of methods of explosive burning of pesticides. There was efficiency of 22 compounds from particular groups (herbicides, insecticides, fungicides, akaricides) tested. There was compositions of explosives with pesticides as a fuel designed. Decomposition was undertaken in lead block, chamber with sand cover and in soil. For a few pesticides, explosive decomposition was executed in during rock mining in quarry.

Effectiveness evaluation of decomposition of tested pesticides was undertaken by gas chromatography and liquid chromatography; in case of herbicides additionally – by biological tests.

On the base of results there was a method of explosive burning of pesticides as a new way of waste pesticides' utilisation proposed. This method could be particulary useful for compounds with $NO_2$ groups.

**Wydano za zgodą**
**Rektora Politechniki Śląskiej**

**WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ**
**ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice; tel.(0-32) 237-13-81**
**http://loki.polsl.pl/wydawnictwo**

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

| | | | |
|---|---|---|---|
| Nakł. 100+50 | Ark. wyd. 9 | Ark. druk. 8,5 | Papier offset. 70x100, 80 g |
| Oddano do druku 2.10.03 r. | | Podpis. do druku 2.10.03 r. | Druk ukończ. we październiku 2003 r. |

Druk wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Kujawska 1
zam. 287/03