

Възможности за ограничаване на негативното въздействие на устойчивите органични замърсители върху околната среда и здравето на хората.

II. Методи за обезвреждане на пестициди

Л. Петров^{1*}, Ч. Бонев, С. Раковски, Г. Кадинов, Ч. Владов

Институт по катализ, Българска академия на науките, 1113 София
¹ *Настоящ адрес: Департамент по инженерна химия и материалознание, Технически колеж, Университет „Крал Абдулазис“, п.к. 80204, Джеда 21589, Кралство Саудитска арабия*
Факс: (02) 9712967; ел. поща: petrov@ic.bas.bg

Постъпила на 12.11.2007 г.

Увод

Пестицидите са използвани масово в селското стопанство през 60-те години на миналия век, а в някои страни и за борба с маларията. Те са силно токсични, натрупват се лесно в човешкия и животинските организми, притежават голяма устойчивост в околната среда (около 20 г. период на полуразпад), лесно се пренасят по въздушен и воден път и чрез мигриращите биологични видове се отлагат далече от мястото на тяхното изпускане. Пестицидите изменят биологичната стойност на хранителните продукти, които придобиват особен вкус, намаляват съдържанието на витамин С в тях, захарните количества, белтъчното и азотното им съдържание се изменя. Поради голямата вероятност да предизвикват неблагоприятни последици за човешкото здраве и околната среда близо и далече от техните източници, беше въведена забрана за използването на пестицидите и някои от тях бяха включени към устойчивите органични замърсители (УОЗ).

Стокхолмската конвенция разглежда 12 устойчиви органични замърсители, 9 от които са пестициди: алдрин, диелдрин, ДДТ, ендрин, мирекс, токсафен, хексахлорбензен, хептахлор и хлордан [1].

Обезвреждане на налични количества залежали и с изтекъл срок на годност растителнозащитни препарати (пестициди) в т.ч. и складовете, където са съхранявани

Безопасното и съобразено с екологията съхраняване и/или унищожаване на УОЗ изисква прилагането на определени технологии, големи инвестиционни и експлоатационни разходи. Всички видове замърсени предпазни облекла, ръкавици, очила и ботуши, както и замърсените целулозни и др. опаковъчни материали, използваните

сорбционни материали също се считат за опасен продукт и тяхното обезвреждане трябва да се провежда по съответен начин.

Методите и технологиите за управление и обезвреждане на запасите и отпадъците от УОЗ могат да бъдат представени в няколко групи, по няколко метода към всяка от тях:

1. Депониране

Извършва се чрез следните способности:

- съхраняване на открито в резервоари с херметизирана обвивка;
- съхраняване в закрити складове в контейнери, барабани, открити съдове;
- съхраняване в държавни охраняеми складове;

2. Погребване

Представлява дълбоко (дълготрайно) съхраняване в затворени подземни складове (мини, галерии, ж.п. тунели), пещери и други, чрез използване на:

- херметизирани резервоари и контейнери;
- бетонирани блокове; подходящи за съхранение на УОЗ и замърсени с тях отпадъци, каквито са и хлороорганичните пестициди, са т.нар. „Б-Б-кубове“, представляващи стоманобетонна конструкция с форма на куб; периодът на съхранение на отпадъците в него е до 300 години;

- пестицидни пломби (пластмасови бидони в скални изкопи, запечатани с циментов разтвор);

3. Изгаряне

Изгарянето се извършва в специализирани инсталации с различни конструкции или в съществуващи пещи:

- инсталации с въртящи се пещи;
- горивни инсталации с впръскване на течности;
- горивни инсталации с циркулиращ слой;
- горивни инсталации с псевдокипящ слой;
- инсталации с инфрачервено облъчване;

- технология на разтопяния метал;
- плазмено-дъгови пещи;
- пещи за изпичане на цимент;
- пещи за изпичане на вар;
- пещи за изпичане на леки маси;
- доменни пещи;

4. Обезвреждане

Представява дълбочинна преработка с цел разграждане:

- биологично преработване;
- химическа обработка;
- химическо утаяване;
- стабилизация;
- гравитационно отводняване;
- депониране в специализирани пестицидни сметища, след обработване с калиева основа или хидратна вар.

По-долу е направен кратък преглед на съществуващи технологии и методи за обработване на УОЗ, в т.ч. и на материали замърсени с тях.

Методи за обезвреждане на пестициди

Изгаряне

Според Организацията за прехрана и земеделие на ООН (ФАО), дълготрайно решение на проблема за ликвидиране на замърсяванията с пестициди лежи в предпазването от натрупване на пестициди с изтекъл срок на действие. Запасите трябва да бъдат колкото се може по-малки, употребата на пестициди трябва да бъде силно намалена и да се избягва презапасяване [1].

ФАО препоръчва високотемпературната инсинерация като най-добър способ за ликвидацията на пестициди. Принципното устройство на инсталацията за високотемпературно изгаряне на УОЗ (инсинератор) включва площадка за разтоварване на отпадъци, хранилище за отпадъци, надземен кран, скипов подежник, система за подаване на допълнително гориво, хопер, ротационна пещ, система за първично подаване на въздух, система за вторично подаване на въздух, запалване и помощни горелки, парен котел, система за отстраняване на пепелта и система за почистване на отходните газове.

Същността на метода се състои във високотемпературно разграждане (870–1200°C) като в инсинераторите за гориво се използват самите отпадъци. С регулиране на условията на горене се получават продукти на горенето, които са безвредни. Като предимство може да изтъкне възможността за постигане на 99.99% ефективност, а за някои препарати за растителна защита тя може да достига до 99.9999%.

Високотемпературното изгаряне (инсинерация) е доказана технология, която често се използва за обезвреждане на пестициди и замърсени с пестициди места. Опасните вещества трябва да се транспортират до утвърдени инсинератори за отпадъци във високоразвитите държави, тъй като никоя от развиващите се страни (с изключение

на няколко наскоро индустриализирани нации) нямат съоръжения за сигурно и съобразено с опазване на околната среда ликвидиране на пестициди.

Технологията е най-подходяща за обезвреждане на почви, утайки или тиня от органични замърсители. Замърсената среда се подлага на действието на кислород и топлина и органичните съединения се окисляват. Първият етап на инсинерацията включва нагриване на средата при температури 540–980°C, което води до частично окисление и изпарение на органичните материали. При втория етап при температури 870–1210°C се постига пълно разлагане на замърсителите. Получената пепел може да се погребее. Инсинерацията има предимството на почти пълно разлагане на замърсителите. Ограничение е високата цена и необходимостта от специализирано оборудване.

Малки количества замърсена среда може да се третира в отдалечени специализирани съоръжения, но транспортът на замърсения и опасен материал увеличава риска. Търговски фирми предлагат преносими инсинератори, които могат да се монтират на място, но често замърсената среда трябва да се отстрани от мястото и да се транспортира до съоръжението за инсинерация [2].

Ето някои примери от практиката. На 9 август 2001 г. министърът на земеделието на провинция Пенджаб (Пакистан), г-н Хуршид Заман Креши, обявява в Лахор, че е завършил проект за отстраняване и ликвидиране на 317 т. пестициди с изтекъл срок на годност. Разрушаването на запасите с високотемпературна инсинерация се провежда в Холандия. Някои от производителите на пестициди са участвали в проекта чрез заплащане на разходите по разрушаването на пестицидите на техните компании. Тези пестициди са надхвърлили срока на годност и са станали неизползваеми, контейнерите са кородирали и те са представлявали потенциална опасност за местното население и околната среда. По проекта са събрани пестицидите и свързаните с тях материали от 13 хранилища от първостепенна важност в провинция Пенджаб, с което хранилищата са опразнени. Пестицидите са били пакетирани в специални транспортни контейнери за да се осигури сигурното им транспортиране до Холандия за изгаряне. 685 тона отпадъчни пестициди и 3.6 тона ПХБ са били преместени от частни и търговски складове и са били ликвидирани чрез инсинерация.

Според неотдавнашен доклад от Корнелския университет неефективността на откритото изгаряне води до 20 пъти повече диоксин и 40 пъти повече други вещества изхвърлени в атмосферата, отколкото при контролирана инсинерация. Критично важно е да се намали количеството на диоксините и другите замърсители.

Внимание към ликвидирането на празните контейнери от пестициди в Европа се обръща от 1990 г. с основна грижа генерирането на диоксини при открито изгаряне на пластмасовите контейнери. Белгия, Холандия и Германия са забранили откритото изгаряне на контейнерите. Пластмасовите контейнери се транспортират до центра-

лизирано място, нарязват се и се изгарят в инсинератор. Екологите от Великобритания са загрижени от откритото изгаряне на контейнери и свързаното с това отделяне на диоксини и се борят за приемане на ново регламентиране на дейността забраняващо откритото изгаряне на контейнери.

Като недостатък може да се посочи възможността при някои инсинератори, изгарящи пестициди и други отпадъци, да се създадат условия за разпространението на неразрушени съединения, или още по-лошо – новоформиранни УОЗ (диоксини и фурани), в околната среда (атмосферата, почвите, растителността, дивата природа и човека).

Метод за изгаряне в циментови пещи

Много високите достигани температури в циментовите пещи и дългият престой дават възможност за много висока ефективност на разрушаване на пестициди. Високо алкалните условия в циментовите пещи са идеални за разлагането на устойчиви хлорирани органични отпадъци. Хлорираните течности, хлорът и сярата се неутрализират до хлориди и сулфати. При този метод отпадъците съдържащи пестициди се изгарят заедно с конвенционалните горива при температура от 1450°C, при която се достига висока ефективност на разграждане. При нормална работа разграждането на пестициди в циментови пещи може да достигне ефективност по-висока от 99.00%, без отрицателни ефекти в качеството на емисиите. Като предимства на метода могат да се посочат почти идентичните технологии и много близките условия на изгаряне с тези на инсинераторите. Камерите им са широки и осигуряват постоянна висока температура за деструкция, киселите газове от деструкцията на отпадъците се абсорбират и неутрализират в алкалния циментов клинкер по време на процеса, съвместното изгаряне намалява използването на въглища в процеса, което от своя страна намалява серните емисии, твърдият отпадък от изгарянето се разпределя равномерно в неорганичната част на клинкера и не се налага депониране. Като недостатъци на метода могат да се посочат наличието на тежки метали в някои отпадъци, които могат да нарушат характеристиката на готовия цимент. При изгаряне на препарати за растителна защита, същите трябва бъдат предварително подготвени, т.е. те да бъдат агломерирани с вода преди смесването им с клинкера. Изгарянето им в циментови пещи създава и редица допълнителни разходи по отношение на техния транспорт, съхранение и осигуряване на предпазни мерки. Основен недостатък на метода е, че само някои от видовете циментови пещи, предимно в развитите страни, имат необходимото оборудване, за да бъдат подходящи за ефективно изгаряне на УОЗ. Освен циментовите пещи техническо приложение намират и следните съоръжения:

– *Ротационни пещи* – представляват наклонени цилиндри с огнеупорна зидария с хоризонтално придвижване на отпадъка, скоростта на въртене е около 0.5–2 об/мин,

с което се увеличава турбулентността. Отпадъчните газове се подлагат на почистване след преминаването си през вторичната горивна камера, а отпадъкът се отделя от долната част на пещта;

– *Пещи за изгаряне на течни отпадъци* – представляват вертикални или хоризонтални огнеупорни цилиндри със специални горелки за фино разпръскване (атомизиране) на течния отпадък в горивната камера. Същите могат да бъдат използвани и като мобилни инсталации за изгаряне на малки по обем отпадъци;

– *Пещи с кипящ слой* – същите използват инертен материал (обикновено пясък) като „кипяща“ среда за изгаряне на твърди и течни отпадъци като последните се подават в пещта чрез впръскване със специални дозиращи устройства или горелки.

Данните за въздействието на инсинераторите и циментовите пещи върху околната среда и човешкото здраве са създали силна обществена опозиция към методите на изгаряне. Този факт и увеличаващите се инфраструктурни нужди, както и емисионния контрол, са наложили разработването на нови методи за унищожаване на устойчиви органични замърсители.

Химически методи

Предложен е двустепенен процес на обезвреждане на отровни вещества, при който в първата степен отровните вещества се смесват с агент съдържащ алкален метал и сместа се нагрява в пещ в атмосфера с малко кислород, а във втората степен продуктите от разлагането се изгарят в друга пещ при по-висока температура [3].

Предложен е метод за редуция на органични халогенсъдържащи вещества до безхлорни продукти с каталитична смес състояща се основно от никелово съединение, триарилфосфин и халогениден йон в присъствие на редуциращо средство за поддържане на никела в нулево валентно състояние. Процесът се провежда при 250°C [4].

Предложен е метод за възстановяване на замърсени материали включващ етап на химическо окисление. Химическото окисление се състои в обработка с хелатни комплекси на преходни метали и окислителен агент, който води до получаване на реактивоспособни радикали. Неутрален рН на разтвора се поддържа с буфер. В практиката методът може да се комбинира с предхождащ или последващ етап на биологично разлагане. При биологичното разграждане замърсеният материал се смесва с микробиален комплекс подходящ за разтварянето или разграждането на органичното съединение [5].

Комбинирани методи

Предложен е адсорбционно-каталитичен метод за разлагане на халогенирани органични съединения в отходни газове. Сол на платината и/или паладия, органично титаново съединение и органично свързващо вещество реагират в разтворител, при което се образува дисперсна

система, съдържаща органометален прекурсор с тези метали в молекулите. Добавя се зол от титанов диоксид и се импрегнира с получената смес активен въглен. След нагриване катализаторът съдържа титанов диоксид и фини частици от платина и/или паладий. Катализаторът се използва при ниска температура, 130–150°C, за разлагане на органични халоген-съдържащи вещества, а SO_x, NO_x, HCl и тежките метали се отстраняват чрез адсорбция [6].

Процеси и системи за обработка на материали съдържащи замърсявания с пестициди

Всяка технология има свои предимства и ограничения за третиране на определени замърсители и среда. Преглед на няколко различни технологии, приложими за обработка на замърсени с пестициди места са представени в таблица 1.

Нискотемпературна десорбция

Нискотемпературната десорбция е *ex situ* технология, често използвана за обработка на замърсени с пестициди места, макар да не е новаторска. Способна е да отстрани полуетливи и летливи органични съединения, в т.ч. пестициди от утайки, тиня и филтърни утайки. Средата се нагрива в интервала 150–540°C, което води до изпаряване без деструкция на органичните съединения. Отделените органични материали в газовия поток се обработват или чрез пропускане през камера за доизгаряне или кондензатор, или се улавят чрез адсорбция върху въглен. Технологията изисква високоспециализирани съоръжения, сравнително скъпа е, не може да отстрани неорганични вещества или тежки метали и е ограничена за замърсена среда, която има поне 20% твърдо вещество [7].

Биологично възстановяване

Биологичното възстановяване е новаторска технология, която често е избрана за почистване на терени. Последни изследвания разширяват способностите на тази технология и заедно с общо ниските разходи са довели до увеличаване на нейните предимства. По една оценка

от 1997 г. [17], 11% от всички изпълнени проекти за обезвреждане (с изключение на проектите за подземни води) включват някаква форма на биовъзстановяване.

Процесът на биовъзстановяване увеличава скоростта на естественото микробиално разграждане на замърсители чрез снабдяване на тези микроорганизми с хранителни вещества, източник на въглерод или донори на електрони. Това може да се извърши с използване на присъщи микроорганизми или чрез добавяне на обогатени култури микроорганизми, които имат специфични характеристики, позволяващи им да разграждат целевия замърсител с по-висока скорост. В идеалния случай, биовъзстановяването води до пълна минерализация на замърсителите до вода и въглероден диоксид без създаване на междинни вещества. Биовъзстановяването може да се категоризира най-общо в две групи: *ex situ* и *in situ*. Първата включва биореактори, биофилтри, отглеждане на полето и компостиране. Втората група включва биоventилиране, биовпръскване, биостимулация, системи за подаване на течности, и някои методи за компостиране. *In situ* процесите изискват по-малко оборудване, имат общо взето по-ниска цена и водят до по-малко нарушения в околната среда. Трудности, свързани с прилагането им, обаче, са ограничили приложението им при полеви условия.

Биовъзстановяването с използване на „бяла“ плесен (*white-rot fungi*) за обезвреждане на замърсена среда е обещаваща технология, която постоянно се изследва. Тази технология може да бъде използвана както *ex situ*, така и *in situ*. Общо взето тази плесен се използва за обезвреждане при компостиращ процес, но тя има и друго биовъзстановително приложение.

Биологичното възстановяване с бяла плесен не е показало ефективност в отстраняване на ДДТ и токсафен в почви. Системи за биовъзстановяване с последователни аеробни/анаеробни цикли са показали способност за разграждане на ДДТ и токсафен в почви. Стойността на процеса е в границите на \$8–120/тон [17].

Бели плесени, в частност тези от семейството *Phanerochaete*, са признати за способността им ефективно да разграждат биологично токсични замърсители. Повечето изследвания сочат способността на *Phanerochaete*

Таблица 1. Сравнение на съществуващи технологии за обработка на места замърсени с пестициди

Технология	Разходи за 1 m ² ^a , USD	Време за обработка, месеци ^b	Обработваема среда ^a	Ефективност на отстраняване ^a	Литература
нискотемпературна десорбция	120–480	1	почва, тиня, утайки	82–98%	[2,7]
инсинерация	360–1200	1.3	почва, тиня, утайки	>99.8%	[2]
биовъзстановяване	10–235	4 (<i>ex situ</i>)	почва, тиня, утайки и подпочвена вода	до 99.8%	[8,9-13]
фитовъзстановяване	около 95	няма данни	почва, тиня, утайки и подпочвена вода	80%	[11,14,15]

^a при обработка на замърсена с пестициди среда

^b при обработка на 1000 m³ замърсена почва с различни органични вещества [16]

chrysosporium да разграждат устойчиви съединения, но *Phanerochaete sordida*, *Pleurotus ostreatus*, *Phellinus weirii* и *Polyporus versicolor* са показали добри лабораторни резултати [18,19]. Тези плесени са ефективни, защото имат извънклетъчен ензим, който катализира реакцията на разграждане на лигнина. За катализиране на тази мощна реакция ензимът изисква водороден пероксид, който се произвежда от плесента. Плесента е способна да разлага хлордан, линдан и ДДТ. Това я прави полезна за възстановяване на замърсени с пестициди терени [20]. Белите плесени могат да се използват за обезвреждане при компостиране, но се изискват големи количества от плесента при възстановяване на терени поради много малката естествена скорост на разграждане на съединенията [18]. Същите плесени са показали способност да разграждат ДДТ във водни култури.

Макар биовъзстановяването да изглежда обещаваща алтернатива за възстановяване на замърсени с пестициди места, то е все още в стадий на развитие. През 1996 г. чрез този метод не е отстранено успешно замърсяването във фабрика за производство на пестициди. От представените седем пестицида, съдържанието само на един – хлордан – е намалено значително, без да се достигнат изискванията за регулиране на замърсяването. След това почвата е обработена чрез инсинерация. На друго място, в Лийтон, Зап. Вирджиния (САЩ), изследванията за обработване са показали, че биовъзстановяването не би могло да изпълни изискваните стандарти.

Фиторемедиация

Фиторемедиацията е технология, която се основава на пряка *in situ* употреба на живи растения, т.е. на мястото на замърсяването, за почистване на почви, наноси, седименти или подпочвени води като по този начин се цели усвояване, деградация или блокиране на замърсителя. Тази технология може да се използва едновременно или вместо механични методи за почистване от замърсители. Фиторемедиацията включва няколко начина, по които растенията почистват замърсителите от почвата или водата.

Фитостабилизация

Това е метод, при който се използват растителни видове, имащи способността да имобилизират замърсителите, намиращи се в почвата и подпочвените води, чрез абсорбция и акумулация в корените си, адсорбция върху корените или задържане в ризосферата на корените им. Например, провеждан е експеримент с различни видове растения за разграждане на алдрин и диелдрин. Продължителността на опита е три години, след което са наблюдавани значителни концентрации от пестицидите в растителните тъкани. Този процес намалява мобилността на замърсителя и възпрепятства неговата миграция в подпочвените води или във въздуха, както и възможността да се включи в хранителната верига. Технологията е прило-

жима за места, където естествената растителна покривка е нарушена поради високите концентрации на пестициди в повърхностните почвени хоризонти.

Химически методи за почистване на почви от замърсяване с пестициди

Предложен е метод за отстраняване от почви, наноси, утайки, вода или контейнери на замърсяващи околната среда съединения (халогенирани въглеродороди, пестициди, бойни отровни вещества (БОВ), багрила с използване на метал (желязо) и сярна-съдържащи съединения (железен сулфид). Подобрените показатели се дължат на химическото действие на метала, който редуцира замърсителите, а сярна-съдържащото съединение действа като буфер за да се поддържа рН на реакционната смес в оптимални граници 5–7.5.

Сулфидът (напр. пирит) действа не само като източник на сярна в реакцията, но и като източник на протони (киселина) за да се поддържа ниско рН (5–6.5) в системата. Желязото е по-ефективно в редуцирането на халогенирани въглеродороди във водна среда при рН под 7, защото нулевалентно желязо реагира с кислород и вода с образуване на утайка от оксихидроксид ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), която покрива повърхността на желязото при рН над 7. Покритието намалява ефективността на желязото. Пиритът реагира с кислорода в системата с образуване на протони (H^+), поддържайки така понижението на рН. Добавя се алкохол (препоръчително етанол) или повърхностно-активно вещество в концентрация 2–40% във водата (препоръчително 15–20 об.%).

С предлагания метод е почиствана почва, замърсена с токсафен с начална концентрация 250 ppm, с използване на 10% желязо, 1% пирит и 30% етанол [21].

Фирмата Еко лоджик (Канада) е развила и прилага технологията за обработка на опасни отпадъци в различни среди. Технологията се основава на признат и проверен в практиката процес на газофазно химическо редуциране за обработка на ПХБ, пестициди, хексахлорирани отпадъци, химически БОВ и други устойчиви органични замърсители. Процесът е ефективен и предполагаем заместител на инсинерацията и включва редукция с водород при температури около 850°C и атмосферно налягане. Замърсените вещества могат да бъдат течности, масла, замърсено оборудване и др. твърди материали и почви. През 1996/1997 г. технологията на Еко лоджик е използвана в Дженерал моторс (Канада) за отстраняване на около 1000 т материал съдържащ ПХБ. През 1998 г., след почти тригодишна разработка и развитие, по тази технология за обработка на отпадъци е започнал работа завод в Куинана (Австралия) и до днес са обработени повече от 2000 т органични вредни вещества (ПХБ, органохлорни пестициди) от запасите на Австралия. Нови заводи действат и в САЩ и Япония. Разрешения за технологията са получени от правителството на щата Онтарио в САЩ и правителството на Япония. Технологията е получила

подкрепата и на международни екологични организации и неправителствени асоциации [22].

Комбинирани методи

Микробиална активност може да подпомогне дехалогенирането от органични замърсители както пряко чрез произвеждане на ензими, така и непряко чрез поддържане на редукиционни условия на околната среда, усилвайки по този начин неорганичните и биохимични механизми.

Дехалогенирането от органични замърсители в микробиални екосистеми става по ензимен и неензимен механизъм. Пример за неензимен механизъм е редукиционното дехлориране на ДДТ (1,1,1-трихлор-2,2-бис(пара-хлорфенил)етан) с желязо порфиринова редокси система, в която ДДТ реагира с редуциран железен порфирин като хематин. Повечето ензимни реакции включват цели микробиални клетки като бактерия, плесени и алги. Ензимните реакции обикновено са по-специфични от неензимните, но тяхната активност се разрушава от тежки условия като излагане на висока температура.

Патентът се отнася за отстраняване на халогенирани химични замърсители от почви, води или седименти чрез промотиращо редукиционно дехалогениране, водещо до дехалогенирани замърсители, които са по-лесно разложими от микроорганизми. По-точно, патентът е свързан с използването на влакнест органичен материал с известни поливалентни метални частици, които, когато се добавят към почва или вода съдържаща халогенирани органични химически замърсители, създават анаеробна редукиционна среда, промотираща дехалогенирането на халогенираните органични замърсители, увеличавайки по този начин разграждането на химичните замърсители [23].

Фотокаталитични методи

Предложен е патент за фотокаталитично разлагане на органични вещества чрез фотокатализатор, нанесен на зеолит и/или мезопорест материал. Замърсената с органични вещества водна или газова смес се обработва с комбинация от видима или слънчева светлинна енергия в присъствие на фотокатализатор за да се разложат органичните примеси в отпадъчните води или газове.

Процесът включва етап на контакт на водната или газова смес с полупроводников фотокатализатор, в който се съдържа атом на преходен метал (хром, желязо, никел, манган, мед, волфрам, кобалт, молибден, рутений, ванадий, цинк, сребро, платина, титан и техни смеси), обменен в решетката на молекулното сито, и фотоактивен полупроводник (титанов диоксид, цинков оксид, кадмиев сулфид, железен оксид, галиев фосфид, калаен оксид, силициев карбид, волфрамов оксид и техни смеси), нанесени на зеолитния материал и етап на излагане на водната или газова смес на видима светлина [24].

Счита се, че най-ефективни условия в реактор за разлагане на нелетлив общ органичен въглерод и образува-

не на трихалометан са използването на ултразвуково и ултравиолетово облъчване в комбинация с озон.

Друга известна техника за отстраняване на замърсители от отпадъчни води и газове включва използването на осветяван фотокатализатор като титанов диоксид. Досега, никой от посочените преди процеси не се е очергал като икономически изгоден. Има няколко причини защо тези процеси не са успешни в практиката.

Първо, разлагането на органичните замърсители става на повърхността на фотокатализатора и следователно за високи скорости на реакцията се изисква увеличение на повърхността. За да се постигне това, в много процеси се използват суспензии от колоиден титанов диоксид. Извличането на колоидния фотокатализатор от значителни обеми отходни води, обаче, струва скъпо.

Второ, предложено е имобилизирането на TiO_2 във фотореактор и това е разрешило проблема със задържането. Това решение, е за сметка на проблеми с масопреноса, свързани с движението на замърсяванията във водата към имобилизиращия носител, което е по-значително, отколкото в случая с диспергирани колоидни частици. Имобилизирането пречи и на хомогенността в облъчването на фотокаталитичните частици, които са на различно разстояние и с различна ориентация към източника на светлина. При по-големи фотореактори се търси решение на проблема с неефективността от имобилизацията. С колоидни суспензии смесването води до еднаква вероятност всички частици да бъдат в област от ниска или висока интензивност на светлина на фотореактора.

Трето, когато се работи с разреждени разтвори, проблемите на масопреноса намаляват значително скоростта на химичното разлагане при процеси както със суспендираня, така и с имобилизираня титанов диоксид.

Органичните съединения, присъстващи в замърсени течности за почистване, включват халогенирани съединения като хлорирани феноли (напр. 2,4-дихлорфенол, 4-хлорфенол, пентахлорфенол), хлорирани бифенили (напр. 3-хлорбифенил и 4,4'-дихлорфенил), бромирани бифенили и халогенирани бензенови производни (напр. хлорбензен, 4-хлортолуен, хлориран диоксин, халогенирани бензофурани). Примерни халогенирани алифатни органични вещества включват халогенирани въглеводороди като флуорметани, етани, пропани и др., хлорметани, етани, пропани и др., бромметани, етани, пропани и др., смеси от тях, халогенирани алкени като трихлороетилен, халогенирани алкохоли като 1-хлор-2-пропанол, халогенирани кетони, халогенирани алдехиди като алдрин алдехид, халогенирани карбоксилни киселини като трихлороцетна киселина, халогенирани етери като бис(2-хлоризопропил)етер. Други органични съединения, които могат ефективно да бъдат отстранени от замърсени течности, включват, но се ограничават, до ароматни и полиароматни, парафини, олефини, кетони, алдехиди, органични киселини и алкохоли. Концентрацията на такива органични съединения във водни разтвори може да е в границите 2–2000 ppm. След процеса на почистване кон-

центрацията на такива органични онечиствания може да бъде намалена до 1 ppm. Излагането на замърсени водни разтвори, съдържащи такива органични съединения, на видима светлина в присъствието на отбелязания катализатор води до разлагане на органичните съединения в очистен разтвор до екологично допустими реакционни продукти, които впоследствие могат да се отделят от течността. Отделен източник на кислород обикновено не е необходим за образуването на въглероден диоксид, защото обикновено във водата има достатъчно разтворен кислород. При необходимост може да се предвиди отделен източник на кислород (напр. водороден пероксид, озон).

Оптическата клетка може да бъде снабдена с контрол на температурата за поддържане на течността в рамките на 15–60°C. Контролът на налягането предвижда увеличаване на хидростатичното налягане в клетката от пониско от атмосферното до налягане от 35 bar. Процесът може да се провежда при влажност 5–100%. При необходимост процесът може да включва ултразвук или озон за увеличаване на ефективността на разлагане [24].

Методи за третиране на индивидуални пестициди забранени от Стокхолмската конвенция

Алдрин и диелдрин

Алдринът (1,2,3,4,10,10-хексахлоро-1,4,4 α ,5,8,8 α -хексахидро-1,4-ендо,екзо-5,8-диметанафтален) и диелдринът (1,2,3,4,10,10-хексахлоро-6,7-епокси-1,4,4 α ,5,6,7,8,8 α -октахидроекзо-1,4-ендо-5,8-диметанафталин) са токсични за човека и основно увреждат централната нервна система. Те са силно токсични вещества. Алдринът метаболизира лесно до диелдрин в растителните и животинските организми. В почвата се свързва стабилно, разгражда се сравнително бавно и е устойчив към измиване. Алдринът е класифициран като умерено устойчив с време на полуразграждане в почвата и повърхностните води от 20 дни до 1.6 години. Произведен е през 1950 г. и е използван почти от всички страни до началото на 70-те години за борба с почвени вредители, както и за защита на дървените конструкции от термити. Диелдринът се характеризира с висока устойчивост в почвата с време на полуразграждане за страните с умерен климат 3–4 години и се натрупва в организмите. Появява се на пазара през 1948 г. след Втората световна война и е използван основно за борба с почвени насекоми [25,26].

Обикновено се практикува ликвидиране на алдрин и диелдрин чрез изгаряне [26]. Препоръчва се инсинерация във въртяща се пещ (при 820–1600°C), впръскване на течност (при 877–1038°C) или кипящ слой (при 450–980°C) с време на контакт от секунди за газовете и течностите до часове за твърдите тела [26]. Алдрин и диелдрин се смесват често с вермикулит, натриев бикарбонат или смес от сода и пясък преди инсинерацията [27]. Инсинерацията на тези химикали отделя силно токсични димни газове от хлороводород и хлор-съдържащи продукти на разпада [26]. Инсинераторите, използвани за ликвидиране на алдрин и диелдрин, трябва да имат киселинен скрубър и втора горелка [27]. Преди изгарянето трябва да се информират органите по опазване на околната среда [27,28].

Друг препоръчителен метод за ликвидиране на алдрин и диелдрин е погребване на химикалите в сметища. Замърсеният материал трябва да бъде погребан на 2.5–3.5 m дълбочина в изолиран район далеч от водоизточници, със слой от глина, луга и втори слой от глина под отпадъците [27]. Гравитачно филтруване на твърдите частици, последвано от двустепенно филтруване на течностите и адсорбция с активен въглен (50–150 kg въглен за 1 kg разтворим материал) е доказан метод за ликвидация. Ликвидирането на малки количества алдрин и диелдрин може да се извърши чрез разлагане с активни метали (натрий или литий) в течен амоняк [29].

Препоръчително е дезактивирането на алдрин и диелдрин да се извършва по следните начини:

– изгаряне в ротационна пещ (820–1600°C), инжектиране на разтвори (877–1038°C) и изгаряне в кипящ слой (450–980°C), с времена на престой от няколко секунди за газове и течности до няколко часа за твърди вещества.

Преди изгаряне алдринът и диелдринът да се смесват с вермикулит, натриев бикарбонат или смес на пясък и пепелна сода. При изгарянето се отделят много отровни пари от хлороводород и хлорирани разпадни продукти. По тази причина пещите за изгаряне трябва да са снабдени на изход с киселинен скрубър и пещ за доизгаряне;

– депониране чрез заравяне на дълбочина от 2.5 до 4 m под земята в депо в изолирана област, далече от водни източници, като се покрие със слой глина, слой чакъл и втори слой глина;

– гравитачно филтриране на почви, последвано от двукратно филтруване на течността и адсорбиране с активен въглен 100–300 g на 1 g от разтворения материал;

– малки количества от алдрин и диелдрин могат да бъдат разложени чрез обработка с натрий или литий и течен амоняк.

ДДТ

ДДТ (дихлордифенилтрихлоретан) е използван през Втората световна война за борба с насекоми, разпространяващи болести като малария, треска и тифус, а по-късно като пестицид намира широко приложение в селското стопанство за контрол върху насекомите [30]. В човешкия организъм ДДТ притежава естрогеноподобна и вероятна канцерогенна активност. ДДТ се характеризира с висока устойчивост в почвата и има време на полуразграждане до 15 години. В САЩ е забранен за употреба през 1972 година.

Съгласно американските закони ДДТ се ликвидира чрез инсинерация във въртящи се пещи при 820–1600°C.

Ликвидирането на ДДТ под формата на 5% маслен или други разтвори става главно с инжектиране на течността при инсинерация при 878–1260°C с време на контакт 0.16–1.30 s и 26–70% излишък от въздух. Ефективността на разлагане по този метод е около 99.99%. Многокамерно изгаряне също се използва за 10% прах от ДДТ и 90% инертни инградиенти при температури в областта 930–1210°C, време на контакт 1.2–2.5 s и 58–164% излишък на въздух. ДДТ на прах може да се ликвидира и чрез изгаряне в стопилка при 900°C (не са посочени условията за време на контакт или излишък на въздух). Метод на разлагане при ниска температура, включващ смилане на ДДТ с магнезий, калций или калциев оксид, е разработен в лабораторни условия [31]. Днес методи за ликвидиране чрез заравяне в сметохранилище се използват рядко.

Правени са опити за разлагане на пестициди чрез използване на метали. Например, Sweeny и Fischer [32] обсъждат редуциционно разлагане на пестицида ДДТ чрез реакция с фино диспергиран цинк при рН под 4, а същите автори [33] предлагат разлагането на ДДТ чрез реакция с метал като желязо, покрит с тънък слой от каталитично активен метал, напр. мед или сребро, в слабо кисела среда. Тези методи не са ефективни – те са скъпи и продължителни, а използваните метали често са токсични.

Препоръчително е дезактивирането на ДДТ да се извършва чрез:

- изгаряне в ротационни пещи при 820–1600°C;
- унищожаването на 5% разтвор на ДДТ в минерално масло или друг разтворител става чрез впръскване на разтвора в пещ при 878–1260°C, за 0.16–1.30 s при излишък на въздух 26–70%;
- разрушаване на 10% ДДТ на прах с 90% инертни компоненти се извършва в многокамерна пещ при 930–1210°C за 1.2–2.5 s и излишък на въздух 58–164%;
- прахообразен ДДТ се разлага чрез изгаряне в стопилка на натриев хлорид при 900°C;
- разпадане на ДДТ се извършва чрез смилане с магнезий, калций или калциев оксид при ниска температура.

Ендрин

Ендринът (3,4,5,6,9,9-хексахлоро-1 α ,2,2 α ,3,6,6 α ,7,7 α -октахидро-2,7:3,6-диметанонафт[2,3- β]оксирен) се характеризира с висока устойчивост в почвите като в някои случаи времето на полуразграждане достига до 12 години. Използван е от 50-те години за борба с разнообразни селскостопански вредители по памук, ориз, захарна тръстика, царевица и други култури.

Тъй като ендрин и ендрин алдехид са в списъка на опасните вещества [34], ликвидирането на отпадъци съдържащи тези вещества се контролира от законодателството на САЩ. Ограничения се прилагат за ликвидирането чрез погребване на отпадъци съдържащи ендрин и ендрин алдехид [35,36]. Възможните начини за ликвидиране са химическа обработка (редуциционно дехлориране) или изгаряне [37,38]. По-рано методите за ликвидиране

не включваха погребване [39,40]. Общо взето, методите за ликвидиране на остатъци от ендрин и ендрин-съдържащи отпадъци са подобни на тези за отпадъците съдържащи алдрин/диелдрин [37].

Мирекс

Мирекс (1,1 α ,2,2 α ,3,3 α ,4,5,5 α ,5 β ,6-додекахлоороктахидро-1,3,4-метено-1Н-циклобута[cd]пентален) не се произвежда в САЩ от 1978 г. [41]. Мирекс и хлордекон – два близки по химически състав инсектициди – не са горливи и са много стабилни в околната среда. Счита се за един от най-устойчивите пестициди. Времето на полуразграждане в почви достига до 10 години. Използването на мирекс в пестицидни препарати започва в средата на 50-те години главно за борба с мравки. Мирекс е употребяван също така за повишаване на огнеустойчивостта на пластмаси, каучуци, бои, хартия и електроматериали. Много изследвани методи за ликвидиране на тези химикали са се оказали неуспешни [42–44]. Мирекс не реагира със солна, сярна и азотна киселина и е устойчив на окисление освен при висока температура в инсинератор [40,45,46]. Мирекс не е посочен като опасно вещество от АООС (Агенцията по опазване на околната среда) в раздела SARA Title III [47], но съществуват данни, че може да причини промени на функциите на жлезите с вътрешна секреция и е вероятен канцероген за човека.

Препоръчителен метод за ликвидация на мирекс е изгарянето или продължително съхранение [48,49]. Полиетиленгликол или тетраетиленгликол и калиева основа, когато се използват в комбинация с натриев борхидрид или алкоксиборхидриди, създават силно редуционна среда, която разлага количествено мирекс при 70°C. Скоростта на редукция се увеличава допълнително с използване на тетраhydroфуран и каталитични количества от $Vu_3SnH/AIBN$, които водят до 100% разлагане на мирекс до хексахидромирекс в рамките на 1 час при 58°C [43].

Хлордекон се разглежда като опасен отпадък от АООС и трябва да се ликвидира в съответствие с правилата на АООС [50]. Разлагането на хлордекон е оценено в присъствие на течен натрий [51]. Добавянето на хлордекон към разтопен натрий при 250°C води до значително разлагане на хлордекона с малки количества <12 ppm в реакционните продукти. Като потенциален метод за ликвидация на хлордекон е изследвана микровълнова плазма [52]. В система с мощност 5 kW за микровълнова плазма е измерено разлагане до 99% на 80% разтвор на хлордекон, утайка или твърдо вещество. Друг препоръчителен метод за ликвидиране на хлордекон е в инсинератор при около 850°C с последващ скрубер на изходния газ за абсорбция на хлороводорода.

Препоръчително е дезактивирането на мирекс и хлордекон да се извършва чрез:

- изгаряне в пещ – оборудвана със скрубер – за улавяне на хлороводорода и другите отделящи се газове и устройство за събиране на пепелта;

- дълговременно депониране;
- полиетиленгликол или тетраетиленгликол и калиева основа в комбинация с NaBH_4 или ROBH_4 разлагат количествено мирекс при 70°C . Скоростта на реакцията се увеличава като се добави тетраhydroфуран и каталитични количества от $\text{Bu}_3\text{SnH}/\text{AIBN}$, при което разлагането на мирекса достига 100% за 1 час при 58°C ;
- добавяне на хлордекон към стопилка на натрий при 250°C води до значително разпадане като само <12 ppm от хлордекона остават в реакционните продукти;
- изгарянето на хлордекон в МВ-плазма е потенциален способ за унищожаването му. Наблюдава се 99% разпадане на хлордекона (80% хлордекон в разтвор, утайка или почва) в 5-KW МВ-плазмена система.

Токсафен

Съществуват убедителни доказателства, че токсафенът (полихлорирани борнани и камфени) предизвиква увреждане на жлезите с вътрешна секреция при човека и представлява канцерогенен риск за хората [53]. Времето на полуразграждане на токсафена в почвата е в диапазона от 100 дни до 12 години. Токсафенът е използван от 1949 г. като инсектицид срещу кърлежи, основно за защита на памук, житни растения, плодове и зеленчуци. Използван е също така във ветеринарната медицина за борба с въшки, мухи, кърлежи, причинители на треска.

Четири типа токсафенови опасни отпадъци са дефинирани в Акта за опазване и възстановяване на ресурсите [54]. Само един тип (отпадъци показващи отровни характеристики за токсафен) е технологично обоснован в ограниченията за ликвидиране чрез погребване. Твърд отпадък показва отровни характеристики за токсафен и се класифицира като отровен, ако водният екстракт, проведен чрез регламентирана процедура от представителен образец от отпадък, съдържа токсафен в концентрация равна или по-голяма от 0.5 mg/L (ppm) [54]. Той трябва да се обработи чрез биологично разлагане или инсинерация (само отпадъчните води) за да се изпълнят ограниченията. Трите останали отпадъци са: утайка от обработка на отпадъчни води от производство на токсафен, необработени технологични отпадъчни води при производството на токсафен и токсафен извън норматива (не отговарящ на желаната химическа чистота). Тези три отпадъка имат концентрационни стандарти, които трябва да се постигнат преди отпадъка да се ликвидира по разрешен от Акта начин [55]. Според съществуващите нормативи, токсафен не може да се изхвърли във води или океана или да се изгори на открито.

Препоръчителният метод за ликвидиране е изгаряне в инсинератор за пестициди при комбинация от температура и време на контакт, които да доведат до пълно разлагане на химикала [54–56]. Всяка емисия от инсинератора, както и всички продукти на процеса, трябва да отговарят на изискванията на закона. Пещите за изгаряне на градските твърди отпадъци могат да се използват при усло-

вие, че отговарят на критериите за изгаряне на пестицид и работят под контрол.

Препоръчителен метод е също погребване в сметохранилище [57]. Последни изследвания са показали, че термичната десорбция е ефективна технология за обработка на почви замърсени с токсафен [58]. В литературата няма данни за количествата ликвидиран токсафен в САЩ до 1996 г, както и за използваните методи.

Препоръчително е дезактивирането на токсафен да се извършва чрез:

- изгаряне при температура и за време комбинирани така, че да се получи пълно разлагане на токсафена;
- депониране чрез закопаването в земята;
- термичната десорбция.

Хексахлорбензен

Хексахлорбензенът е токсично съединение [59] и е включен в списъка на токсичните вещества в Emergency Planning and Community Right-to-Know Act (EPCRA) III част на Superfund Amendments and Reauthorization Act (SARA) [60]. Хексахлорбензенът предизвиква чернодробно заболяване при хората (porphyria cutanea tarda). IARC (International Agency for Research on Cancer) класифицира хексахлорбензена като възможен канцероген за човека. Времето на полуразграждане на хексахлорбензена в почва е в диапазона 2.7–5.7 години, а във въздуха – 0.5–4.2 години. За първи път хексахлорбензенът е използван през 1945 г. като фунгицид за обработване на семена на зърнени култури. Освен това е намерил приложение при производство на фойерверки, боеприпаси и синтетичен каучук. Днес той се явява страничен продукт от производството на голям брой хлорсъдържащи вещества, в частност нискосъдържащи хлорбензени, разтворители и някои пестициди. Хексахлорбензенът се отделя в атмосферата с димните газове, генерирани от горивни инсталации за отпадъци и металургични предприятия.

В САЩ ликвидирането на отпадъци съдържащи хексахлорбензен се контролира с федерални закони. Прилагат се ограничения при погребването на отпадъци съдържащи хексахлорбензен. Препоръчваният метод за ликвидация е инсинерация при висока температура, но изгарянето може да даде токсични хлорирани продукти като хексахлорбензена. Методите за отлагане на индустриални отпадъци съдържащи хексахлорбензен в миналото са включвали изгаряне, погребване в сметохранилища, изливане в градски пречиствателни станции и отделяне в атмосферата [61–64]. Високотемпературно изгаряне (около 1300°C) с време на контакт около 0.25 s е препоръчителен метод за ликвидиране, защото се разлагат до 99% от химикала [65]. Lamb и сътр. [66] съобщават, че органични отпадъци включващи хексахлорбензен са използвани като добавка в горивото в циментови пещи. Тези автори съобщават още, че ефективността на разлагане на хексахлорбензен, подаван във въртящата се пещ с камера за доизгаряне, е над 99.999%.

Погребване в сметохранилище може да доведе до миграция на съединението през водата или сублимация във въздуха. Salaminus и сътр. [67] провеждат пиролиза на хексахлорбензен в инертна атмосфера на аргон. Авторите съобщават за съществена пиролиза (70%) при температури от 1200°C за 20 s до елементарен въглерод (сажди) и хлор, но се получават и други полихлорирани съединения (хексахлорохексан, хексахлоро-1,3-циклопентадиен, октахлоростирен, октахлоронафталин и декахлоронафтоаценафталин). Има предписания на Американската агенция за опазване на околната среда за стандарти на обработка на технологични отпадъци съдържащи хексахлоробензен преди погребване в сметохранилища [61]. Не се препоръчва и инжектиране в дълбоки кладенци [64].

Обработка на отпадъчни води, която е най-близко до изгарянето, е окисление с влажен въздух. Тя е специално проектирана за разлагане на органични материали в отпадъчни води и ефективното им окисляване във водна среда при относително висока температура и налягане. В тази връзка, окисление с влажен въздух се провежда обикновено на отпадъчни води, които съдържат относително високи концентрации от органични материали (т.е. тези, които имат близо 1% общ органичен въглерод). Адсорбцията с въглерод се разглежда като част от начина на обработка, защото се приема, че хексахлорбензенът може да се адсорбира когато е в малки концентрации в изходните газове от окислението с влажен въздух или химическо окисление [68]. В периода до 1996 г. няма информация за количествата ликвидиран хексахлорбензен, както и за приложения метод.

Препоръчително е дезактивирането на хексахлорбензен да се извършва чрез:

– изгаряне при 1300°C за 0.25 s – степента на разлагане достига >99%;

– изгаряне в циментова пещ – степента на разлагане достига 99.9999%.

Хептахлор

Хептахлорът (1,4,5,6,7,8,8-хептахлор-3 α ,4,7,7 α -тетра-хидро-4,7-метаноинден) и хептахлор епоксидът се разглеждат като опасни отпадъци в RCRA (Resource Conservation and Recovery Act) на Американската агенция за опазване на околната среда и опасни съставки [70]. Данните относно въздействието и канцерогенния ефект на хептахлора за човека са сравнително оскъдни и не позволяват да се направят определени изводи. В почвата, растенията и животните хептахлорът метаболизира до хептахлор епоксид, който в биологическите среди е значително по-устойчив и е канцероген. Времето на полуразграждане на хептахлора в почвите от умерените климатични зони е от 0.75 до 2 години. Натрупването на хептахлора в живите организми се дължи на високия коефициент на разпределение. Основно хептахлорът се използва за борба с почвени насекоми и термити, а също така и срещу насекоми-вредители по памука, скакалци и комари.

Отпадъци от хептахлор трябва да бъдат погребвани в съответствие със законодателните мерки. Те могат също да бъдат изгаряни при 815°C за 0.5 s при първично изгаряне и при 1760°C при вторично изгаряне, с адекватен скруббер след инсинератора и погребване на пепелта [71].

Обикновено дезактивирането на хексахлорбензен се извършва чрез изгаряне при 820°C за 0.5 s за първичното изгаряне и доизгаряне при 1700°C за 1 s при наличието на воден скруббер на изход и уловител на пепелта.

Хлордан

Хлорданът (1,2,4,5,6,7,8,8-октахлоро-2,3,3 α ,4,7,7 α -хексахидро-4,7-метаноинден) причинява промени на функциите на жлезите с вътрешна секреция и се класифицира като вещество с възможно канцерогенно въздействие върху човека [72]. Хлорданът се характеризира с висока устойчивост в почвата с време на полуразграждане около 4 години. Устойчивостта и високият коефициент на разпределение способстват свързването на веществото с водните седименти и натрупване в организма. Хлорданът е използван от 1945 г. основно като инсектицид за борба с хлебарки, мравки, термити и други домашни вредители. Има данни, че около 50 kg хлордан са били ликвидирани в цивилни заводи за обработка и 237 kg са прехвърлени в съоръжения на друго място [73].

Хлорданът може да бъде ликвидиран чрез разреждане то му в горлив разтворител и изгорен при контролирани условия. Инсинераторът трябва да е съоръжен с камера за доизгаряне и киселинен скруббер за отстраняване на солната киселина от отпадъчния газ като се следват адекватни процедури за изхвърляне на пепелта [74–76]. Преди ликвидиране на отпадъци съдържащи хлордан (вкл. отпадъчни утайки) чрез погребване да се консултират агенциите за опазване на околната среда за спазване на приетите правила за действие [75]. Огласени са стандарти за изхвърляне на отпадъци с хлордан в утайки от пречиствателни станции [77].

Витрификацията на място е технология за термична обработка, при която значително количество енергия се въвежда в замърсена почва, като по този начин се разрушават органични вещества и се обездвижват неорганични съединения [78]. Технологията е била приложена за замърсени с хлордан почви.

Заклучение

Основните методи за обезвреждане на пестициди включват изгаряне, химическа обработка на токсичните съединения и комбинирани методи, включително каталитични методи. В практиката като основен способ се е наложила инсинерацията. Съществуващите технологии за обработка на места замърсени с пестициди са нискотемпературна десорбция, инсинерация, химически методи, фотокаталитични методи, биовъзстановяване, фитовъзстановяване и комбинирани методи.

Литература

1. <http://www.fao.org>.
2. R. Singhvi, R. N. Koustas, M. Mohn, Contaminants and Remediation Options at Pesticide Sites, EPA/600/R-94/202, US EPA Office of Research and Development, Risk Reduction Engineering Laboratory, Cincinnati, OH (USA), 1994.
3. Y. Kashiwagi, H. Ishigaki, N. Yoshioka, US Patent 7029635 (2006).
4. I. Colon, US Patent, 4400566 (1983).
5. R. G. Luthy, U. Ghosh, US Patent 7101115 (2006).
6. K. Tokura, K. Oshita, US Patent 6660684 (2003).
7. Thermal Desorption Treatment, Engineering Bulletin, EPA/540/S-94/501, US EPA Office of Emergency and Remedial Response, Office of Research and Development, Washington, DC (USA), 1994.
8. *Ex Situ* Bioremediation of Soils at the Novartis Site, Cost and Performance Summary Report, US EPA, Cambridge, Ontario, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington, DC (USA).
9. SITE Technology Capsule: J.R. Simplot *Ex Situ* Bioremediation Technology: Dinoseb, EPA/540/R-94/508a, US EPA Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, Cincinnati, OH (USA), 1995.
10. N. C. C. Gray, P. R. Cline, G. P. Moser, L. E. Moser, H. A. Guiler, A. L. Gray, D. J. Gannon, in B. C. Alleman, A. Leeson (Eds.), Full-Scale Bioremediation of Chlorinated Pesticides. Bioremediation of Nitroaromatic and Haloaromatic Compounds, Battelle Press, Columbus, OH (USA), 1999.
11. J. Gao, A. W. Garrison, C. Mazur, N. L. Wolfe, C. Hoehamer, in B. C. Alleman, A. Leeson (Eds.), Phytoremediation of Organophosphorous Compounds using Axenic Plant Tissue Cultures and Enzyme Extracts. Phytoremediation and Innovative Strategies for Specialized Remedial Applications, Battelle Press, Columbus, OH (USA), 1999.
12. J. Van Leeuwen, R. U. Edgehill, B. Jin, in B. C. Alleman, A. Leeson (Eds.), Biological Treatment of Wastewaters from Pesticide and Starch Manufacture. Bioreactor and *Ex situ* Biological Treatment Technologies, Battelle Press, Columbus, OH (USA), 1999.
13. R. R. Dupont, C. J. Bruell, D. C. Downey, S. G. Huling, M. C. Marley, R. D. Norris, B. Pivetz, Innovative Site Remediation Technology, Design & Application: Bioremediation, American Academy of Environmental Engineers, Annapolis, MD (USA), 1998.
14. J. Williams, R. Miles, C. Fosbrook, T. Deardorff, M. Wallace, B. West, in G. B. Wickramanayake, A. R. Gavaskar, J. T. Gibbs, J. L. Means (Eds.), Phytoremediation of Aldrin and Dieldrin: A Pilot-Scale Project. Case Studies in the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Battelle Press, Columbus, OH (USA), 2000.
15. R. R. Miller, Technology Overview Report: Phytoremediation of TCE in Groundwater using *Populus*, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA (USA), 1996.
16. C. Pachon, The Shortest Path Technology Information, EPA Annual Status Report (Tenth Edition), EPA-542-R-01-004, US EPA Technology Innovation Office, Washington, DC (USA), 2001.
17. D. R. Showers, R. D. Norris, A. N. Clarke, Treatability Studies for Pesticides Contaminated Soil from a Superfund Site: A Case Study of Six Technologies, Air & Waste Management Association, 89th Annual Meeting & Exhibition, Nashville, TN (USA), 1996.
18. J. A. Bumpus, S. D. Aust, Appl. Environ. Microbiol. 53 (1987) 2000.
19. S. I. Safferman, R. T. Lamar, S. Vonderhaar, R. Neogy, R. C. Haught, E. R. Krishnan, Toxicol. Environ. Chem. 50 (1995) 237.
20. M. Alexander, Biodegradation and Bioremediation, 2nd Edition, Academic Press, New York, 1999.
21. N. L. Wolfe, M. G. Cipollone, US Patent 6207073 (2001).
22. <http://www.ecologic.ca>.
23. A. G. Seech, J. E. Cairns, I. J. Marvan, US Patent 6083394 (2000).
24. L. Davydov, P. A. France, P. G. Smirniotis, US Patent 6585863 (2003).
25. Toxicological Profile for Aldrin/Dieldrin, September 2002, Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2/>.
26. Aldrin, CASRN: 309-00-2, Dieldrin, CASRN: 60-57-1, US National Library of Medicine, Toxicology Data Network, Hazardous Substances Data Bank, <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis>.
27. Aldrin, 1990a, Oil and Hazardous Materials, Technical Assistance Data System, Chemical Information Systems, July 1990.
28. Dieldrin, 1990b, Oil and Hazardous Materials, Technical Assistance Data System, Chemical Information Systems, July 1990.
29. M. Sittig, Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens, 3rd Edition, Noyes Publications, 1992.
30. Toxicological Profile for DDT, September 2002, Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2/>.
31. S. A. Rowlands, A. K. Hall, P. G. McCormick, R. Street, R. J. Hart, G. F. Ebell, P. Donecker, Nature 367 (1994) 223.
32. K. H. Sweeny, J. R. Fischer, US Patent 3640821 (1972).
33. K. H. Sweeny, J. R. Fischer, US Patent 3737384 (1973).
34. Toxicological Profile for Endrin, September 1997, Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>.
35. Land disposal restrictions, EPA. 1986d, US Environmental Protection Agency, Code of Federal Regulations, 40 CFR 268.
36. Land disposal restrictions, EPA. 1987b, US Environmental Protection Agency, Code of Federal Regulations, 40 CFR 268.
37. Endrin, CASRN: 72-20-8, United States National Library of Medicine, Toxicology Data Network, Hazardous Substances Data Bank, <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis>.
38. Treatment and Disposal Methods for Waste Chemicals, IRPTC. 1985, International Register of Potentially Toxic Chemicals, United Nations Environment Programme, Geneva, Switzerland, December 1985.
39. EPA. 1987c, US Environmental Protection Agency, Pt. 5, Federal Register 52:25760-25763, 25791.
40. M. Sittig, Pesticide Manufacturing and Toxic Materials Control Encyclopedia, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey (USA), 1980.
41. Mirex, CASRN: 2385-85-5, United States National Library of Medicine, Toxicology Data Network, Hazardous Substances Data Bank, <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis>; Toxicological Profile for Mirex, September 2002, Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2/>.
42. Hazardous Materials Toxicology, J. B. Sullivan, G. R. Krieger, (Eds.), Williams and Wilkins, Baltimore, Maryland (USA), 1992.
43. S.-M. H. Tabaei, C. U. Pittman, K. T. Mead, Tetrahedron Lett. 32 (1991) 2727.
44. V. F. Simmon, A. D. Mitchell, T. A. Jorgenson, M. D. Waters, Evaluation of selected pesticides as chemical mutagens. *In vitro* and *in vivo* studies, US EPA Office of Research and Development, Contract No. 68-01-2458, 1977.
45. Designation of hazardous substances, EPA. 1978b, US Environmental Protection Agency, Code of Federal Regulations, 40 CFR 116.4.
46. Environmental Health Criteria, 44: Mirex, World Health Organization. Geneva, 1984.

47. International Programme on Chemical Safety, Mirex, Health and Safety Guide No. 39, United Nations Environment Programme, International Labour Organization, World Health Organization, Geneva, 1990, <http://www.inchem.org/documents/hsg/hsg/hsg039.htm>.
48. Status of Pesticides in Reregistration and Special Review, EPA. 1993b, US Environmental Protection Agency, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, EPA-738-R-93-009, Washington, DC (USA), 1993.
49. M. E. Holloman, B. R. Layton, M. V. Kennedy, C. R. Swanson, *J. Agr. Food Chem.* 23 (1975) 1011.
50. IARC. 1979c, Mirex, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, World Health Organization, International Agency for Research on Cancer 20:283-301, Lyon, France, 1979.
51. Levels of Chemical Contaminants in Nonoccupationally Exposed US residents, EPA. 1980c, US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Health Effects Research Laboratory, Document No. EPA-600/1-80-002, Research Triangle Park, North Carolina (USA), 1980.
52. J. S. Greer, G. H. Griwatz, Ultimate Disposal of Hazardous Materials by Reaction with Liquid Sodium, Control of Hazardous Material Spills, Proceedings of the 1980 National Conference on Control of Hazardous Material Spills, 1:416-20, 1980.
53. M. B. De Zeam, D. A. Oberacker, in Safe Handling of Chemical Carcinogens, Mutagens, Teratogens, and Highly Toxic Substances, Vol 2, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, 1980, p. 595.
54. <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts94.html>.
55. Identification and listing of hazardous wastes, EPA. 1980b, U.S. Environmental Protection Agency, Code of Federal Regulations, 40 CFR 261.
56. Land disposal restrictions, EPA. 1988c, U.S. Environmental Protection Agency, Code of Federal Regulations, 40 CFR 268.
57. EPA. 1974, U.S. Environmental Protection Agency. Code of Federal Regulations, 40 CFR 165.7 and 165.8.
58. Treatment and Disposal Methods for waste Chemicals, International Register of Potentially Toxic Chemicals, United Nations Environmental Programme, IRPTC, Geneva, Switzerland, 1985, p. 292.
59. W. L. Troxler, S. K. Goh, L. W. R. Dicks, *Air Waste* 43 (1993) 1610.
60. <http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts90.html>.
61. Toxic Chemical Release Inventory, Reporting Form R and Instructions, Washington DC, EPA. 1995c, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution Prevention and Toxics, EPA 745-K-95-051.
62. G. D. Clayton, F. E. Clayton (Eds.), *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*, 3rd Revised ed., Vol. 2B, Toxicology, Wiley-Interscience Publication, New York, 1981.
63. Drinking Water Criteria Document for Hexachlorobenzene, Cincinnati, OH, EPA. 1988a, U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, ECAO-CIN 424.
64. EPA. 1989a, U.S. Environmental Protection Agency, Pt. II. Federal Register, 54:1056-1120.
65. Treatment and Disposal Methods for Waste Chemicals, International Registry of Potentially Toxic Chemicals, United Nations Environmental Program, IRPTC, Geneva, Switzerland, 1985, p. 102.
66. C. W. Lamb, F. M. Miller, R. A. Dellinger, *Hazard Waste Matter* 11 (1994) 201.
67. B. Calaminus, G. Trouve, L. Delforsse, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 27 (1993) 281.
68. Standards for the Management of Specific Hazardous Wastes and Specific Types of Hazardous Waste Management Facilities, EPA. 1985c., U.S. Environmental Protection Agency, Code of Federal Regulations, 40 CFR 266.
69. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp12.html>.
70. Superfund Record of Decision (EPA Region 4), Gallaway Ponds Site, Gallaway, Tennessee, EPA. 1986c, Environmental Protection Agency, Washington, DC, U.S., NTIS PB87-189080.
71. M. Sittig, *Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens*, 2nd Ed., Noyes Publication, Park Ridge, NJ (USA), 1985.
72. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp31.html>.
73. Toxic Chemical Release Inventory, National Library of Medicine, National Toxicology Information Program, TRI90, Bethesda, MD, 1992.
74. Burning of Hazardous Waste in Boilers and Industrial Furnaces, EPA. 1991, United States Environmental Protection Agency, Fed. Regist. 56:7134-7239.
75. Hazardous Substance Data Base, Record No. 802, On-line computer database, 14 August 1988, National Library of Medicine, 1988.
76. Oil and Hazardous Materials Technical Assistance Data System, U.S. EPANIH (U.S. Environmental Protection Agency-National Institute of Health), August 12, 1988, OHM-TADS, 1988.
77. Standards for the Use and Disposal of Sewage Sludge, EPA. 1993, United States Environmental Protection Agency, Fed. Regist. 58:9248-9415.
78. J. Dragun, *J. Hazard. Mater.* 26 (1991) 343.

Possibilities of reducing the negative effect of persistent organic pollutants on environment and human health. II. Methods of pesticide destruction and elimination

L. Petrov^{1*}, Ch. Bonev, S. Rakovsky, G. Kadinov,
Ch. Vladov

Institute of Catalysis, 1113 Sofia, Bulgaria

Fax: +359-2-9712967; e-mail: petrov@ic.bas.bg

¹ Present address: SABIC Chair of Catalysis, King Abdulaziz University, P.O. Box 80204, Jeddah 21589, Saudi Arabia

Abstract

A brief literature survey is given of various treatment methods of destruction and elimination of pesticide compounds. These

mainly include persistent organic pollutants as outlined by the Stockholm Convention (2001): aldrin, chlordane, DDT, dieldrin, endrin, hexachlorobenzene, heptachlor, mirex, and toxaphene. Scientific and patent literature shows that hazardous chemicals and pesticides are successfully eliminated by various chemical, physical, and biological methods. Principal methods of pesticide destruction and elimination involve incineration, chemical treatment of toxic compounds, and combined methods. Special treatment technologies including catalytic methods are also of interest. Incineration has occupied the most important place in practice as a method of destruction. Modern tools for treating sites contaminated by pesticides include low temperature desorption, incineration, chemical methods, photocatalytic methods, bioremediation, phytostabilization, phytoremediation, and combined techniques. Treatment of individual pesticides is also concerned.

Keywords: Persistent organic pollutants; Chloro organic compounds; Pesticides; Destruction methods; Elimination methods.