

ROZKŁAD CHLORFENWINFOSU I BROMFENWINFOSU W WODNYCH  
ROZTWORACH ZA POMOCĄ NADMANGANIANU POTASU I OZONU

Zygmunt Drabent, Halina Gosiewska, Kazimierz Kraśnicki  
Barbara Malinowska

Akademia Rolniczo-Techniczna w Olsztynie

Konwencjonalnymi metodami oczyszczania wody i ścieków w większości przypadków nie można usunąć szkodliwych mikro-zanieczyszczeń chemicznych, jakimi są środki ochrony roślin. Śladowe ich ilości przedostające się do wód, w wyniku niedostosowanej do potrzeb technologii oczyszczania, skażają wodę przeznaczoną do picia. Dodatkowe wprowadzanie metod chemicznych, polegających na użyciu silnych utleniaczy, może skutecznie eliminować szkodliwe związki na ostatnim etapie oczyszczania zarówno wody, jak i ścieków. Nadmanganian potasowy jest znanym środkiem utleniającym wykorzystywanym do tych celów [3, 6].

Znane są również prace nad rozkładem pestycydów przy użyciu  $\text{KMnO}_4$  [1]. W badaniach utleniania lindanu uzyskano sprzeczne wyniki. Buescher i Daugherty [2] usuwali do 36% tego związku przy użyciu  $40 \text{ mg KMnO}_4/\text{dm}^3$  w ciągu 24 godzin przy stężeniu wyjściowym lindanu równym  $8 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Leight [11] i Robeck [12] w tych samych warunkach, a przy niższym stężeniu wyjściowym lindanu uzyskali znacznie gorsze wyniki. Utlenianie parationu [1] oraz fosfamidu i metafosu [13] nadmanganianem potasowym prowadziło do powstania produktów o większej toksyczności.

Zastosowanie ozonu do oczyszczania wody i ścieków ma wiele zalet w porównaniu z innymi środkami utleniającymi i stosowane jest w technologii wody na szeroką skalę. Przy oczyszczaniu ozonem nie wprowadza się dodatkowych substancji powstałych wskutek redukcji utleniacza oraz rzadziej, niż w przypadku innych utleniaczy, pow-

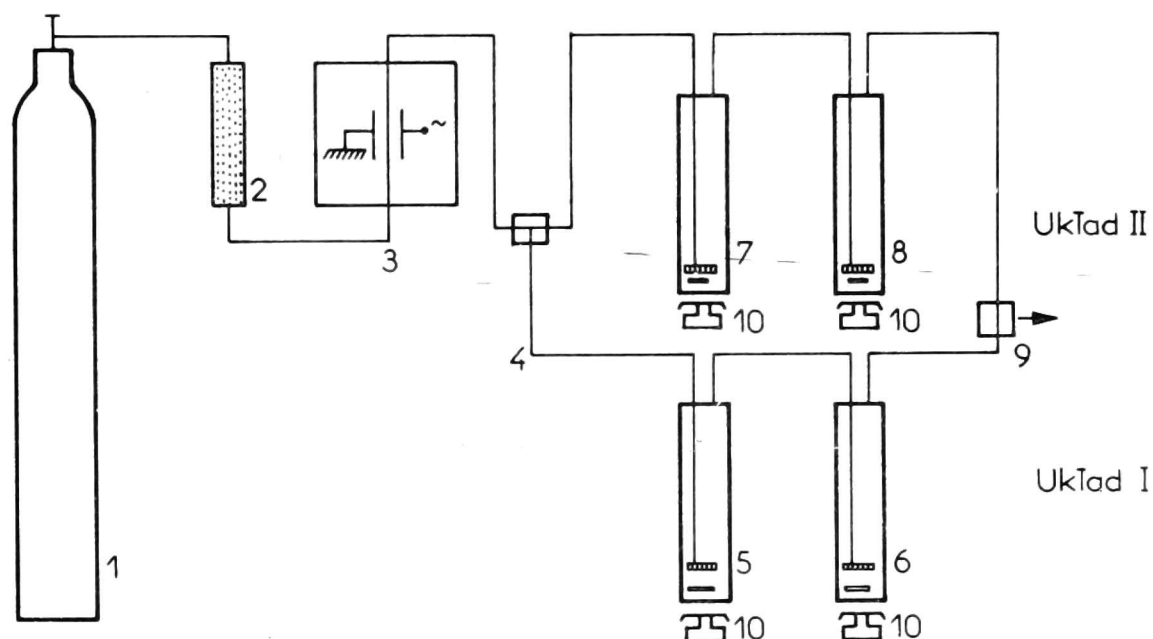
stają produkty toksyczne. Pestycydy z grupy węglowodorów chlorowanych trudno utlenić za pomocą ozonu, ale wyjątek stanowią aldryna i heptachlor [5]. Praktycznie odpornym na utlenianie jest DDT, a inne wymagają wysokich dawek ozonu, przy czym powstające produkty są często także toksyczne. Bardziej skuteczne jest działanie ozonu na związki fosforoorganiczne [9, 10].

Laplache [7, 8] osiągnął średnio 80% eliminację przy utlenianiu malationu, parationu, metyloparationu, ronnelu i fenitrotonu dawką  $5 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$  przy stężeniu wyjściowym związków od 26 do  $125 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Utlenianie parationu, jak w przypadku  $\text{KMnO}_4$ , prowadzi do powstania bardziej toksycznego paraoksonu, który może być dalej utleniany do mniej toksycznych związków, przy użyciu wyższych dawek ozonu i dłuższego czasu kontaktu. W dostępnej literaturze brak jest danych na temat utleniania insektycydów fosforoorganicznych z grupy enolofosforanów.

#### METODYKA BADAŃ

Do oznaczania stężenia chlorfenwinfosu i bromfenwinfosu w ekstraktach z badanych roztworów wodnych zastosowano metodę chromatografii gazowej oraz chromatografię cienkwarstwową do potwierdzenia identyczności badanych związków. Ekstrakcję prowadzono za pomocą chlorku metylenu. Szczegóły postępowania analitycznego podano w pracy Gosiewskiej [4].

Działanie nadmanganianu potasowego badano w butelkach o pojemności  $1 \text{ dm}^3$ . Do naczyń wprowadzano odważki stałego  $\text{KMnO}_4$  i dodawano roztwór insektycydu o znanym stężeniu i mieszano do momentu rozpuszczenia się wszystkich kryształków. Powstały w ten sposób roztwór okresowo wstrząsano przez cały czas trwania reakcji. Do ozonowania wodnych roztworów bromfenwinfosu i chlorfenwinfosu używano zestawu aparatury zbudowanej w dwóch równoległych układach (rys. 1). W układzie I prowadzono reakcje ozonowania w reaktorze 5, natomiast układ II służył do pomiaru ilości ozonu wprowadzonego do reaktora (płuczki 7 i 8). Płuczka za reaktorem 6 służyła do pomiaru ilości ozonu nie przereagowanego. Z różnicy ilości ozonu oznaczanego w płuczkach 7 i 8 oraz płuczce 6 otrzymano ilość ozonu zużytą w reaktorze. Ozon oznaczano ilościowo metodą jodometryczną.

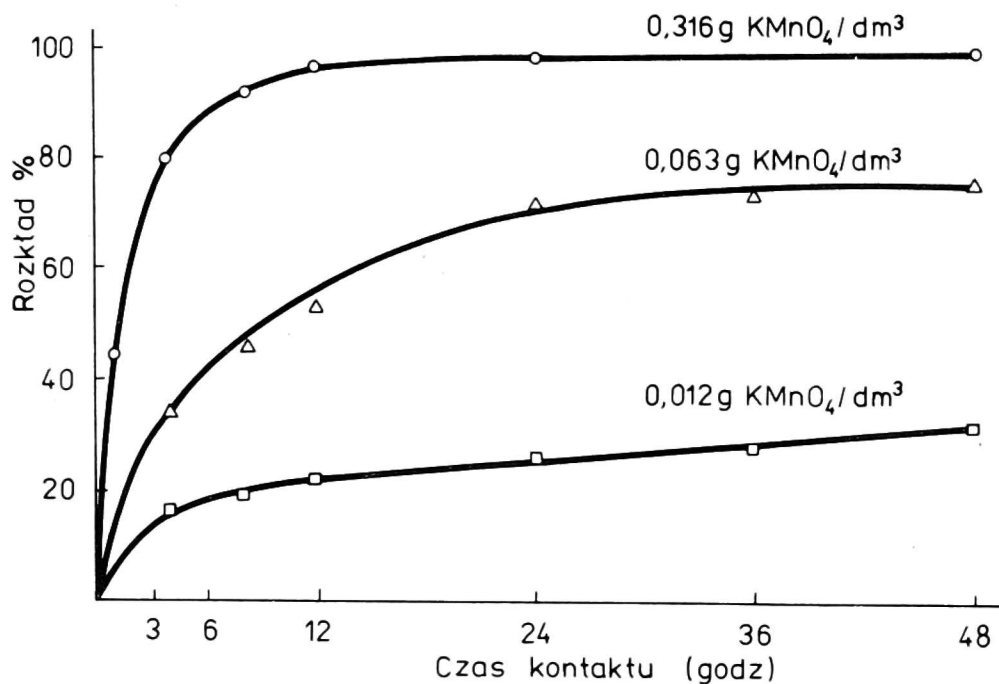


Rys. 1. Schemat zestawu aparatury do ozonowania; 1 - butla z tlenem, 2 - filtr, 3 - generator ozonu typ OZT-10, 4, 9 - zawory, 5 - reaktor, 6-8 płuczki z 2% KJ, 10 - mieszadło magnetyczne

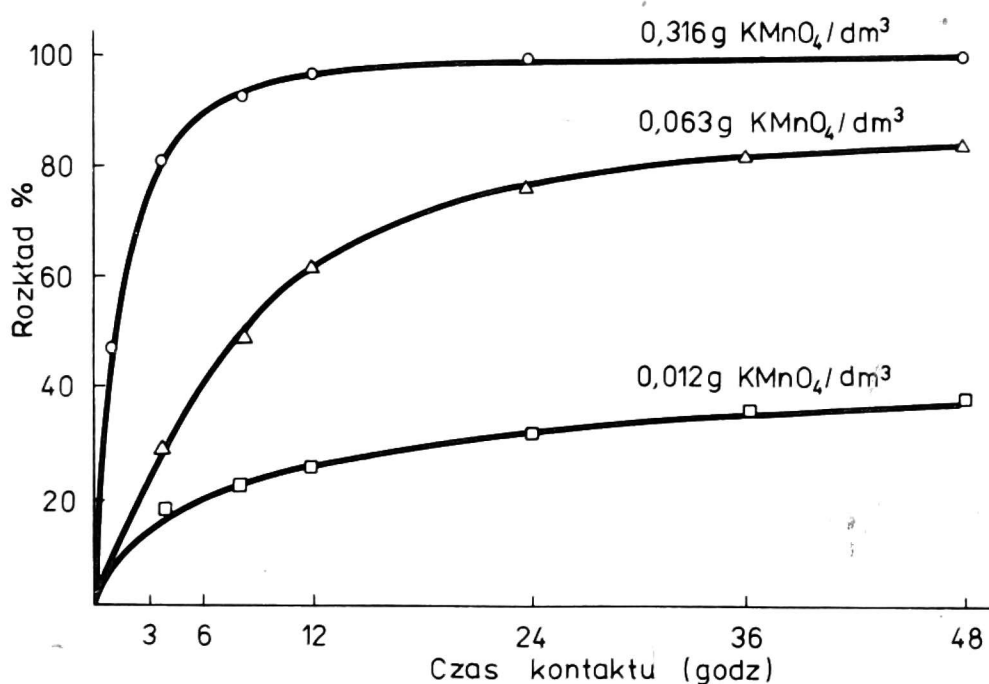
#### OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wyniki badania wpływu stężenia  $\text{KMnO}_4$ , czasu reakcji oraz pH roztworu na stopień rozkładu badanych związków zestawiono częściowo w tabeli 1 i pokazano graficznie na rys. 2 i 3. W roztworach o pH 4 i 7 wyniki reakcji były zbliżone i rozkład bromfenwinfosu wynosił odpowiednio 98,5 i 99,6 przy stężeniu  $0,316 \text{ g KMnO}_4/\text{dm}^3$  i 48-godzinnym czasie reakcji. W tych samych warunkach, ale przy pH = 10 uzyskano zaledwie około 40% rozkładu.

Z przeprowadzonych badań wynika, że  $\text{KMnO}_4$  w zbliżonym stopniu rozkłada w tych samych warunkach obydwie badane związki. Stwierdzono, że istotny wpływ ma stężenie  $\text{KMnO}_4$  i czas reakcji. Po dwunastu godzinach (rys. 2), w roztworze o stężeniu  $0,012 \text{ g KMnO}_4/\text{dm}^3$  przereagowało zaledwie około 25%, przy stężeniu  $0,063$  - od 45 do 60%, a przy stężeniu  $0,316 \text{ g KMnO}_4/\text{dm}^3$  od 92 do 99% chlorfenwinfosu, w zależności od pH roztworu. Podobnie kształtowały się zależności dla bromfenwinfosu (tab. 1). W celu skrócenia czasu rozkładu chlorfenwinfosu i bromfenwinfosu należy zwiększać stężenie  $\text{KMnO}_4$  według zależności przedstawionych na rysunkach 2 i 3. Do celów praktycznych można przyjąć, że przy stężeniu około  $0,3 \text{ g KMnO}_4/\text{dm}^3$  do całkowitego rozkładu badanych związków wystarcza 12-godzinny czas reakcji, przy utrzymaniu kwaśnego środowiska reakcji.



Rys. 2. Wpływ czasu kontaktu i dawek  $\text{KMnO}_4$  na rozkład chlorfenwinfosu przy pH 4



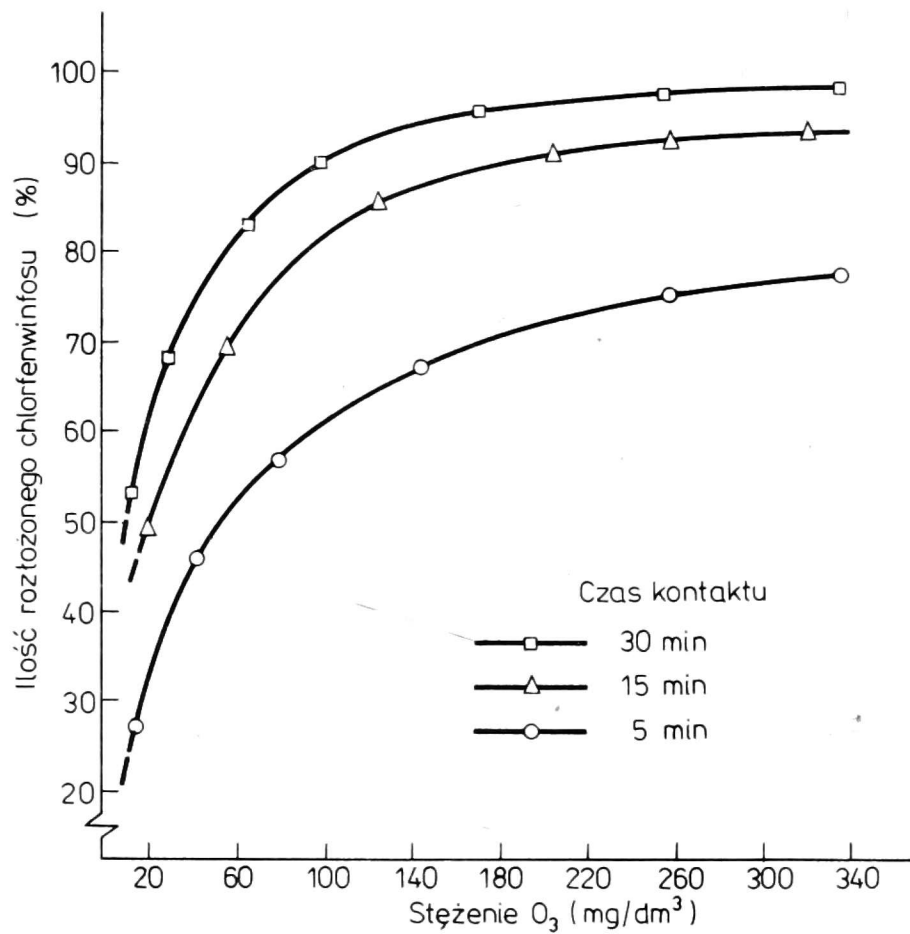
Rys. 3. Wpływ czasu kontaktu i dawek  $\text{KMnO}_4$  na rozkład chlorfenwinfosu przy pH 7

Wyniki przedstawione na rysunkach 4 i 5 oraz w tabeli 2 obrazują zależności między stężeniem ozonu i czasem ozonowania wpływające na stopień rozkładu badanych insektycydów. Stwierdzono, że czas kontaktu ozonu z utlenianymi związkami jest najistotniejszym parametrem wpływającym na efekt reakcji. W roztworze o stężeniu badanych związków równym  $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$  traktowanym dawką  $40 \text{ mg } \text{O}_3/\text{dm}^3$  w ciągu 5 minut rozłożono 40% bromfenwinfosu i 45% chlorfenwinfosu (rys. 4 i 5). Zastosowanie prawie 9-krotnie większej dawki ozonu

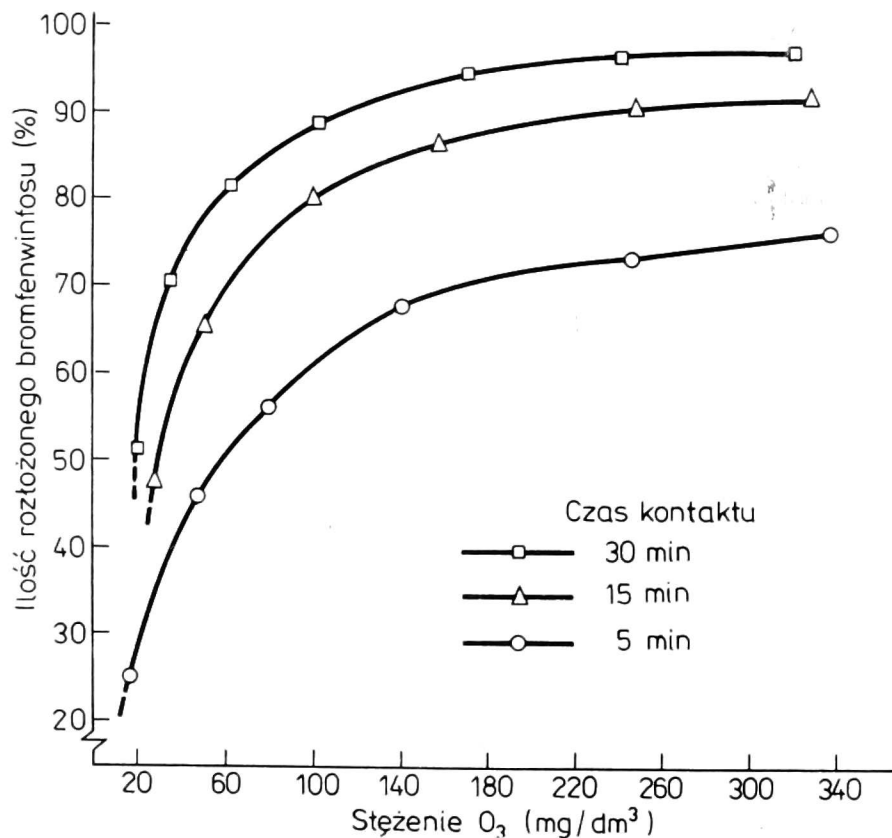
T a b e l a 1

Pozostałość (%) bromfenwinfosu po utlenianiu go nadmanganianem potasowym przy różnym pH (stężenie wyjściowe roztworu  $50 \text{ mg/dm}^3$ , temp.  $20^\circ\text{C}$ )

Czas reakcji	pH = 4	pH = 7	pH = 10
	Stężenie $\text{KMnO}_4$ $0,316 \text{ g/dm}^3$		
1	51,20	48,86	85,14
4	22,96	27,80	76,12
8	11,02	11,04	72,42
12	6,86	7,22	71,60
24	4,40	3,56	68,24
48	0,64	1,48	59,96
	Stężenie $\text{KMnO}_4$ $0,063 \text{ g/dm}^3$		
4	66,48	72,38	
8	54,22	56,24	
12	40,68	43,74	
24	25,90	26,36	
36	21,04	25,92	
48	18,51	24,04	
	Stężenie $\text{KMnO}_4$ $0,012 \text{ g/dm}^3$		
4	83,56	84,22	
8	79,64	82,30	
12	74,28	78,54	
24	72,90	74,42	
36	70,36	73,98	
48	67,52	68,04	



Rys.4. Wpływ czasu kontaktu i dawek ozonu na rozkład chlorfenwinfosu



Rys.5. Wpływ czasu kontaktu i dawek ozonu na rozkład bromfenwinfosu

powodowało zaledwie 75% rozkład chlorfenwinfosu i bromfenwinfosu (rys. 4 i 5). Do uzyskania takiego wyniku wystarczyło zastosowanie dawki 80 mg  $O_3$  w ciągu 15 minut lub 40 mg  $O_3$  w ciągu pół godziny. Aby w ciągu 5 minut rozłożyć 75% badanych związków należy stosować dawki ozonu sięgające 300-340 mg  $O_3/dm^3$ . Zwiększenie czasu kontaktu do 15 minut powodowało rozkład ponad 90% chlorfenwinfosu i bromfenwinfosu. Stosowanie tak wysokich dawek ozonu (powyżej 170 mg  $O_3/dm^3$ ) nie jest uzasadnione, bowiem przyrost ilości rozłożonego związku był nieznaczny i w zależności od czasu kontaktu wynosił od 2 do 8 procent.

T a b e l a 2

Rozkład (%) chlorfenwinfosu i bromfenwinfosu w następstwie utleniania ozonem, a stężenie wyjściowe 10  $\mu g/dm^3$ ; stężenie ozonu 5 mg/ $dm^3$ ; temperatura 21°C

Czas ozonowania w min	Bromfenwinfos	Chlorfenwinfos
5	97,80	98,18
15	99,97	99,98

Odczyn roztworów po ozonowaniu obniżał się z pH 7 do 4,5, co wynika z rozpadu insektycydów na prostsze związki. W roztworze wodnym po ekstrakcji stwierdzono obecność jonów fosforanowych oraz w przypadku chlorfenwinfosu - jonów chlorkowych a bromfenwinfosu - jonów bromkowych. W ekstraktach z roztworów po ozonowaniu i badanych metodami chromatograficznymi nie stwierdzono obecności związków organicznych zawierających fosfor.

W trakcie badań ozonowano również roztwory wodne bromfenwinfosu i chlorfenwinfosu o stężeniu 10  $\mu g/dm^3$ , spotykanym w wodach naturalnych [14], dawką ozonu 5 mg/ $dm^3$ , zbliżoną do stosowanych w stacjach uzdatniania wody (tab. 2). Po 5-minutowym czasie kontaktu uzyskano 98% rozkład obydwu insektycydów. Przedłużenie czasu kontaktu do 15 minut powodowało praktycznie całkowite utlenienie chlorfenwinfosu i bromfenwinfosu.

W czasie prowadzonych badań sprawdzono oddziaływanie tlenu,



obecnego w mieszaninie ozonu, używanego w doświadczeniach. Godzinne przepuszczanie tlenu przez roztwory bromfenwinfosu i chlorfenwinfosu powodowało nieznaczną zmianę stężenia tych związków, nie przekraczającą w krańcowych przypadkach 2 procent.

#### WNIOSKI

1. Nadmanganian potasowy i ozon skutecznie rozkładają chlorfenwinfos i bromfenwinfos w roztworach wodnych.

2. Czas kontaktu jest najbardziej znaczącym parametrem w reakcjach rozkładu badanych związków w roztworach wodnych.

3. Konieczność stosowania wysokich stężeń  $\text{KMnO}_4$  i wprowadzenie związków manganu do oczyszczonych roztworów wskazują na ozonowanie jako metodę bardziej przydatną do usuwania pozostałości chlorfenwinfosu i bromfenwinfosu z wody i ścieków.

4. Ozonowanie roztworów chlorfenwinfosu i bromfenwinfosu o stężeniu spotykanym w wodach naturalnych dawkami ozonu stosowanymi w stacjach uzdatniania wody powoduje praktycznie całkowity rozkład tych związków.

#### LITERATURA

1. Bauer U.: Vom Wasser, 1972, 39, 161.
2. Buescher C.A., Daugherty J.H.: Water J. Pollut. Control Fed. 1964, 36, 1005.
3. Gooma H.M., Faust S.D.: J. Agric. Food chem., 1971, 19, 302.
4. Gosiewska H.: Praca doktorska AR-T Olsztyn, 1980.
5. Hoffmann J., Eichelsdoffer D.: Vom Wasser, 1971, 13, 197.
6. Jasiński B.: Gospodarka Wodna, 1972, 12, 463.
7. Laplace A.: T.S.M. - L'Eau, 1972, 6, 271.
8. Laplace A.: Tech. Sc. Municip., 1976, 4, 169.
9. Laplace A., Martin G., Richard Y.: 1974, T.S.M. 7, 407.
10. Laplace A., Martin G., Richard Y.: 1974, Cebedeau 27, 22.
11. Leight S.: Water J. Pollut. Control Fed. 1969, 41, 450.
12. Robeck R.: J. Amer. Wirk. Assoc. 1965, 57, 181.
13. Savina S.: Gig. Sanit., 1979, 9, 14.
14. Witek R.: Chemiczna analit., 1976, 21, 715.



З. Драбент, Х. Госевска, К. Красьницки, В. Малиновска

РАЗЛОЖЕНИЕ ХЛОРФЕНВИНФОСА И БРОМФЕНВИНФОСА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
С ПОМОЩЬЮ МАРГАНЦОВОКИСЛОГО КАЛИЯ И ОЗОНА

Р е з ю м е

Марганцовоокислый калий и озон быстро раскладывали хлорфенвинфос и бромфенвинфос в водных растворах. Однако озон более пригоден для элиминирования этих инсектицидов из воды.

Z. Drabent, H. Gosiewska, K. Kraśnicki, B. Malinowska

DECOMPOSITION OF CHLORFENVINPHOS AND BROMFENVINPHOS IN  
WATER SOLUTIONS USING POTASSIUM PERMANGANATE AND OZONE

S u m m a r y

Potassium permanganate and ozone quickly decomposed chlorfenvinphos and bromfenvinphos in water solutions. However, ozone is more useful for elimination of both insecticides from water.