

SUPERKRITIČNA EKSTRAKCIJA KAO METODA ZA UKLANJANJE PESTICIDA IZ ZEMLJIŠTA

Vladan Mičić¹, Milovan Jotanović², Stefan Pavlović³

Izvod: Cilj ovog rada je ukazivanje na mogućnost primene superkritične ekstrakcije sa ugljendioksidom na dekontaminaciju zemljišta zagađenih pesticidima (u ovom slučaju atrazinom). Analizirani rezultati ukazuju da se ova metoda veoma uspešno može koristiti za ostvarivanje istaknutog cilja.

Ključne reči: superkritična ekstrakcija, dekontaminacija, zemljište, pesticidi, atrazin

Uvod

Posle drugog svetskog rata počelo je korišćenje pesticida u cilju povećanja obima poljoprivredne proizvodnje i očuvanja kvaliteta proizvedene hrane na duži vremenski period. Poljoprivredna proizvodnja se tokom ovog perioda udvostručila, a primena pesticida, u tom pogledu, učestvovala je sa oko 30%. Iako su pesticidi doneli boljitak poljoprivrednoj proizvodnji, njihovo nerazlikovanje i u mnogobrojnim slučajevima neodgovorno (neracionalno) korišćenje može dovesti do ozbiljnih ekoloških problema. Tu se pre svega misli na njihov direktni uticaj na različite biološke komponente zemljišta i indirektni uticaj na podzemne vode. Nivo tih uticaja je u uskoj povezanosti sa vremenom zadržavanja – retencijom pesticida u zemljištu (Spadotto 2002.), malim naponom pare, umerenom apsorpcijom sa organskim materijama i glinom i sl. Za korišćenje pesticida se može reći da predstavljaju "mač sa dve strane". Dobra strana je da se sa njima, kroz adekvatnu zaštitu gajenih kultura, ostvaruju veći prinosi, a loša strana je da se akumulacijom u ekosistemima i inkorporacijom u lance ishrane negativno utiče na zdravstveno stanje konzumenata dobijenih proizvoda. Stim u vezi, neki pesticidi, posebno atrazin, pokazuju i fenomen nazvan "biomagnifikacija" koji se manifestuje kao pojava koncentrisanja polutanata u životinjskim tkivima koji se nalaze u lancu ishrane.

Zemljište, pored toga što predstavlja važnu potporu za sve ekosisteme, predstavlja i neobnovljivi prirodni resurs. Prilog ovome je činjenica da je za formiranje 1cm šumskog zemljišta potrebno oko 200 – 400 godina (Grande and Barbosa 2003a). Zbog toga se problemu zaštite i dekontaminacije zemljišta od organskih jedinjenja, kao što su polihlorovani bifenili, policiklični aromatični ugljovodoni i pesticidi mora posvetiti posebna pažnja (Saim et al., 1997).

¹ Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Zvornik, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina (micicvladan@yahoo.com);

² Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Zvornik, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina;

³ Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Zvornik, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina.

U ovom radu ukazuje se na mogućnost korišćenja superkritične ekstrakcije za uklanjanje pesticida iz zemljišta. U tu svrhu izabran je atrazin jer je njegovo korišćenje prisutno u ogromnim količinama u svim delovima naše planete.

Atrazin kao pesticid

Pesticidi se klasifikuju saglasno njihovom cilju i nameni kao: baktericidi, insekticidi, fungicidi, herbicidi i ostali. Atrazin (2-hlor-4-(etilamino)-6-(izopropilamino)-S-triazin), bele boje, kristalno čvrst neznatno isparljiv, je herbicid iz grupe S – triazina (npr. Simetrični triazin) koga je 1952. godine otkrio naučnik Geigy u Švajcarskoj. Njegova prva primena učinjena je 1954. godine a svoj pronalazak ovaj naučnik je patentirao 1955. godine. S triazini su jaki inhibitori procesa fotosinteze sa ometanjem Hilove reakcije (koja se u vodi raskida pomoću svetlosti (fotoliza) čime započinje reakcija koja rezultuje u proizvodnji slobodnog kiseonika pomoću biljaka). Atrazin se koristi prilikom uzgajanja kukuruza, šećerne repe, kineske šećerne trske, ananasa (Amaud et al., 2000) i slabo je do umereno toksičan po ljudsko zdravlje i druge životinje, uzrokujući trbušni bol, dijareju i povraćanje. Od strane Američke agencije za ekologiju i zaštitu okruženja smatra se potencijalnim karcinogenikom (Gosselin et al., 1984). Nepovoljna strana mu je i što povećava toksičnost arsena prisutnog u ljudskim ćelijama.

Zbog malog napona pare i niske vrednosti Henrijeve konstante atrazin lagano otiče kroz zemljište i na taj način kontaminira podzemnu vodu. Zbog niskog odnosa voda/oktanol atrazin je herbicid koji je pogodan za adsorpciju od strane organskih materija i masnog tkiva.

Već 1988. godine više od jedne polovine zemljišta Amerike imalo je podzemnu vodu kontaminiranu sa atrazinom, dok za površinsku vodu koja je ispitivana za reku Misisipi je ustanovljeno da je imala oko 160 t atrazina/godini na svom rečnom toku (Pereira et al., 1990). Glavni razlog što se i pored svih rizika atrazin i dalje koristi leži u njegovoj niskoj ceni u poređenju sa drugim herbicidima.

U Portugaliji u regijama "Beira Litoral" i "Ribatejo e Oeste" urađena je studija o kontaminaciji podzemne vode pesticidima. Uzorci su uzimani na 79 lokacija i atrazin se pojavio na 70% analiziranih uzoraka. Nakon atrazina najrasprostranjeniji pesticidi su bili metaboliti i deizopropilatrazin koji su se pojavili u 56% odnosno 48% analiziranih uzoraka, respektivno. U ispitivanim uzorcima su bili prisutni i drugi pesticidi ali u znatno manjem obimu.

Zbog svoje strukture atrazin nije podesan za degradaciju. Njegova parcijalna degradacija je moguća gljivicama (Batista et al., 2001), dok ukupna mineralizacija nije moguća samo sa jednim mikroorganizmom. U stvari neophodno je imati dve ili više različitih vrsta mikroorganizama sposobnih za degradaciju atrazina da bi se postigla ukupna mineralizacija, mada ima nekih istraživanja koja pokazuju da u pojedinim slučajevima čak i prisustvo različitih mikroorganizama nije dovoljno za njegovu degradaciju (Korpraditskul et al., 1993). Vrednost njegove degradacije u zemljištu zavisi od većeg broja faktora (fenomena). U ove fenomene spadaju retencija (adsorpcija, apsorpcija), transformacija (dekompozicija, degradacija), prenos (isparavanje, ceđenje, odvodnjavanje površine) i interakcija između svih ovih procesa.

Postoje takođe neki drugi aspekti koji mogu biti uzeti u razmatranje, uključujući strukturu i osobine pesticida i ekološke karakteristike kao što su vreme i lokalizacija površine. Na osnovu svega navedenog može se zaključiti da je ponašanje pesticida veoma kompleksno i na njega se utiče sa mnogim različitim promenljivim.

Primena superkritične ekstrakcije za uklanjanje pesticida iz zemljišta

Ima mnogo raspoloživih tehnika za dekontaminaciju zemljišta pri čemu se svaka karakteriše i prednostima i nedostacima u odnosu na druge, (Grande and Barbosa, 2003 b). Superkritična ekstrakcija je metoda koja poseduje neke važne i jedinstvene prednosti u odnosu na druge metode kojima se vrši dekontaminacija, pre svega zbog neznatnog uticaja na strukturu zemljišta i na samo okruženje. Prva studija o superkritičnoj ekstrakciji izvršena je od strane Hanna i Hogarta još davne 1880 godine. Oni su istraživali rastvorljivost mnogih različitih neorganskih soli u rastvaračima pod superkritičnim uslovima. 1970. godine, usled nastanka energetske krize, interes za superkritičnu ekstrakciju je povećan i ta tendencija je nastavljena sve do danas, pretežno zbog sve strožijih zakona u pogledu zaštite životne sredine. Superkritična ekstrakcija je operacija ekstrakcije u kojoj se superkritični fluid, koji može biti definisan kao bilo koja supstanca koja je na temperaturi i pritisku iznad kritične tačke, koristi kao ekstragens. Superkritični fluidi su delimično dobri rastvarači zbog toga što je njihova gustina bliska gustini tečnosti, dok im je viskozitet i koeficijent difuzije nizak i blizak vrednostima za gasove. Zbog ovih svojih osobina superkritični fluidi imaju poboljšane osobine prenosa mase i količine kretanja. Pošto je površinski napon superkritičnih fluida jednak nuli, ovi fluidi su podesni za ekstrakciju supstanci iz čvrste sredine kao što je npr. zemlja. Druga prednost korišćenja superkritičnih fluida je mogućnost promene njihove rastvorne moći promenom pritiska i/ili temperature fluida, što dopušta frakcionu ekstrakciju i separaciju rastvoraka i potpuno vraćanje rastvarača sa jednostavnim podešavanjem pritiska. Od svih superkritičnih fluida koji su do sada proučeni, ugljendioksid (CO_2) se najviše koristi zbog njegove niske kritične temperature ($T_c = 304,2 \text{ K}$) i pritiska ($P_c = 7,39 \text{ MPa}$), netoksičan je, raspoloživ i jeftin.

Superkritična ekstrakcija sa CO_2 je uspešno upotrebljena za uklanjanje različitih kontaminanata iz zemljišta (čak i onih najzadržanijih), kao što su polihlorovani bifenili i policiklični aromatski ugljovodonici. Prema Američkoj agenciji za zaštitu okoline ova metoda se koristi za određivanje sadržaja policikličnih aromatskih ugljovodonika i ukupnih ugljovodonika iz nafte prisutnih u zemljištu. Grupa istraživača zaposlenih u nacionalnoj laboratoriji za ekološko inženjerstvo Idaho ukazala je na mogućnost korišćenja superkritične ekstrakcije u cilju dekontaminacije zemljišta koje sadrži plutonijum.

Superkritična ekstrakcija u čvrstoj sredini

Superkritična ekstrakcija je privukla veliku pažnju kao moguća tehnika za remedijaciju zemljišta (Marr and Gamse, 2000). Ekstrakcija supstance iz čvrste sredine zahteva sledeće korake: desorpciju iz sredine, rastvorljivost u superkritičnom fluidu, prenos sa ekstragensom i taloženje kontaminanata. Svi ovi koraci moraju se uzeti u

razmatranje kada se pokušava implementiranje eksperimentalne procedure za ekstrakciju kontaminanata kao što su pesticidi iz čvrste sredine sa superkritičnim fluidima. Iako je znanje o rastvorljivosti pesticida u superkritičnim fluidima važno za projektovanje ovih procesa, to nije i dovoljno, zbog čega varijable kao što su interakcija između pesticida i čvrste sredine (zemljišta), pH, sadržaj organske materije i tip zemljišta (sadržaj gline) i pojave kao što su Van der Waalove sile, vodonične veze, prenos naelektrisanja i indukovana dipola, moraju biti uzeti u razmatranje.

Ekstrakcija kontaminanata iz zemljišta je veoma kompleksna usled velikog broja uzastopnih dešavanja – pojava (fenomena) zbog čega je uobičajena praksa da se započne proučavanje primenljivosti nove tehnike za remedijaciju zemljišta sa proučavanjem ekstrakcije polutanata iz ranije kontaminiranog peska umesto zemlje. Stim u vezi Grande (2005) je sproveo eksperiment u kome je pesak kontaminirao atrazinom. Eksperiment je izveden na temperaturi 40°C i pritisku 215 bar sa ugljendioksidom kao ekstragensom u šaržnom procesu. Količina atrazina ekstrahovana iz peska iznosila je od 96 – 99%.

Zaključak

Superkritična ekstrakcija je obećavajući postupak za remedijaciju zemljišta, naročito za uklanjanje organskih jedinjenja kao što su polihlorovani bifenili i policiklični aromatični ugljovodonici. Glavna prednost ove metode kod dekontaminacije zemljišta u odnosu na druge metode leži u njenom malom uticaju na strukturu zemljišta i na okruženje. Prilikom dekontaminacije zemljišta superkritičnom ekstrakcijom ne koriste se kosolventi pa je izbegnut problem njihovog naknadnog uklanjanja.

Glavni nedostatak ove metode je nešto veće investiciono ulaganje, ali se ono sa razvojem tehničkih dostignuća iz godine u godinu smanjuje. Visina investicionih troškova je od manje važnosti u odnosu na visinu pogonskih troškova ukoliko se proces superkritične ekstrakcije koristi na industrijskom nivou, kao što je to kod procesa remedijacije zemljišta. U radu je ukazano na mogućnost korišćenja superkritične ekstrakcije sa ugljendioksidom za uklanjanje pesticida atrazina iz kontaminiranog zemljišta.

Literatura

- Spadotto C.A., (2002). Comportamento e Destino Ambiental de Herbicidas. Comité de Meio Ambiente. Sociedade Brasileira da Ciencia das Plantas Daninhas, 1., 44 – 48.
- Grande T. C., Barbosa D., (2003). Soil decontamination. Chem. Ind. Environ. 4 (1), 157-165.
- Saim N., Dean J.R., Abdullah Md.P., Zakaria Z., (1997). Extraction of poly-cyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil using soxhlet extraction, pressurised and atmospheric microwave-assisted extraction, supercritical fluid extraction and accelerated solvent extraction. J. Chromatogr. 17, 361-366.

- Amaud J.M., Lagadec D.J., Miller A.V., (2000). Pilot-scale subcritical water remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon and pesticide-contaminated soil, *Environ. Sci. Technol.* 34, 1542-1548.
- Gosselin R.E., Smith R.P., Hodge H.C., Braddock J., (1984). *Clinical Toxicology of Commercial Products*, 5th ed., Williams & Wilkins, Baltimore, MD, 49.
- Pereira W.E., Rostad C., Occurrence E., (1990). Distribution and transport of herbicides and their degradation products in the lower Mississippi river and its tributaries, *Environ. Sci. Technol.* 26, 1400-1406.
- Batista S., Silva E., Galhardo S., Viana P., Cerjeira J.M., (2001). Evolution of pesticides contamination of groundwater in two agriculture areas of Portugal, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 82 (8/9), 601-609.
- Korpraditskul R., Katayama A., Kuwatsuka S., (1993). Degradation of atrazine by soil bacteria in stationary phase, *J. Pesticide Sci.* 28, 293-298.
- Grande C.T., Barbosa D., (2003). Soil decontamination by supercritical extraction, *Electr. J. Environ. Agric. Food Chem.* 2 (2), 45 – 48.
- Marr R., Gamse T., (2000). Use of supercritical fluids for different processes including new developments—a review, *Chem. Eng. Process.* 39, 19-28.
- Grande (2005). Removal of pesticides from soil by supercritical extraction – a preliminary study, *Chem. Eng. Journal* 111, 167 - 171

SUPERCritical EXTRACTION AS METHOD FOR REMOVAL OF PESTICIDES FROM SOIL

Vladan Mičić¹, Milovan Jotanović², Stefan Pavlović³

Abstract

The aim of this paper is to study the applicability of supercritical extraction with carbon dioxide to the decontamination of soils containing pesticides (in this case with atrazine). The analyzed results indicate that this method can be successfully used for the realization of prominent purpose.

Key words: supercritical extraction, decontamination, soil, pesticides, atrazine

¹University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Zvornik, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina (micicvladan@yahoo.com);

² University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Zvornik, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina;

³University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina.