



**MISKOLCI EGYETEM**  
**GÉPÉSZMÉRNÖKI ÉS INFORMATIKAI KAR**



## **TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT**

# **Növényvédő szerek gyártástechnológiája, valamint hulladékaik kezelési módjai az Európai Unióban**

**Bodnár István**

II. éves gépészmérnök mesterszakos hallgató

Konzulens:

**Dr. Mannheim Viktória**

egyetemi docens

Vegyipari Gépek Tanszéke

**Miskolc, 2011**



## TARTALOMJEGYZÉK

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tartalomjegyzék.....                                                                            | 2  |
| Előszó.....                                                                                     | 3  |
| 1. A növényvédő szerekről.....                                                                  | 4  |
| 1.1. A növényvédő szerek és csoportosításuk különböző szempontok szerint4                       |    |
| 1.2. A növényeket károsító tényezők, és a növényvédelem feladatai.....                          | 6  |
| 1.3. A növényvédő szerek fontossága és részaránya a vegyiparban.....                            | 7  |
| 1.4. Peszticid maradványok az élelmiszerekben.....                                              | 8  |
| 2. Növényvédő szerek előállítási- és gyártási technológiája az Európai Unió tagországaiban..... | 11 |
| 2.1. Az Európai Unióban tiltott növényvédő szer hatóanyagok listája.....                        | 11 |
| 2.2. Az Európai Unióban engedélyezett növényvédő szer hatóanyagok.....                          | 12 |
| 2.3. Növényvédő szer előállítási és gyártási technológiák.....                                  | 12 |
| 2.4. Növényvédőszer-gyártás melléktermékei, és azok csökkentésének lehetőségei.....             | 17 |
| 2.5. Alkalmazott reagensek és katalizátorok.....                                                | 23 |
| 3. Növényvédő szerek és csomagolási hulladékainak kezelése az Európai Unió tagországaiban.....  | 24 |
| 3.1. A POP tartalmú hulladékok és szabályozásuk az Európai Unióban.....                         | 24 |
| 3.2. Hulladékkezelési technológiák alapvető csoportosítása.....                                 | 27 |
| 3.3. A Hulladékpiramis.....                                                                     | 28 |
| 3.4. Az Európai Unió tagországaiban alkalmazott termikus kezelési eljárások                     |    |
| 3.4.1. Pirolízis.....                                                                           | 29 |
| 3.4.2. Gázosítás.....                                                                           | 33 |
| 3.4.3. Plazmatechnológia.....                                                                   | 35 |
| 3.5. A növényvédő szer hulladékok és csomagolóanyagok sorsa az Európai Unió tagországában.....  | 38 |
| Összefoglalás.....                                                                              | 46 |
| Irodalomjegyzék.....                                                                            | 48 |

*„Igen nagy különbséget jelent, hogy már ifjú korunktól kezdve így, vagy úgy vagyunk-e szoktatva, sőt mondhatjuk, minden ezen fordul meg.”*

**Aristoteles**

## ELŐSZÓ

Napjaink felgyorsult, rohanó világában nem csak a Földön élő emberek száma, hanem a növényvédő szerek használata is jelentősen meg növekedett az utóbbi évtizedekhez képest. A növekedés miatt egyre több élelmiszerre, egyre több növényi alapanyagra van szükség az élet fenntartásához. Ez azt eredményezte, hogy a növényvédőszer-gyártóknak egyre nagyobb tételemmennyiségben kell a különböző szereket gyártaniuk. A megnövekedett kibocsátás egyre több gyártási mellékterméket és egyre több csomagolási hulladékot jelent. Ezekről való gondoskodás a mi felelősségünk! De nem mindegy, hogy hogyan! Lehet könnyen, gyorsan egyszerűen, mely a legolcsóbb és egyben a legkörnyezetkárosítóbb megoldás (a vállalatok rendszerint ezt választják), vagy átgondolva, megfontoltan, környezetbarát módon. A dolgozatom a környezetbarát megoldások megismertetését célozza meg. Számítalan olyan eljárás, betartható ajánlás van, mellyel a gyártásközi melléktermékek és a már szükségtelenné vált növényvédő szerek, valamint csomagoló eszközeik mennyisége csökkenthető, környezetbarát módon feldolgozható, s ami a legfontosabb: inerté (ártalmatlanná) tehető.

Szeretném kiemelni azokat a termikus eljárásokat (gázosítás, pirolízis és plazmatechnológia), melyek amellet, hogy a veszélyes anyagokat, hulladékokat ártalmatlan összetevőkre bontják, olyan termékeket is előállítanak, melyeket számítalan iparág tud fűtő- és alapanyagként felhasználni, hasznosítani.

Nem lehet elégszer hangsúlyozni, hogy a környezetvédelmet már a kisgyerekkortól kezdve oktatni kell, hiszen gyermekeink fogják valóra váltani mindazt, amit mi nem tudtunk megtenni. De meg kell adni nekik a lehetőséget, hogy megtegyék, és ezt csak olyan világban fogják tudni megvalósítani, ahol élni lehet!

**Remélem, dolgozatom elnyeri majd a tetszésüket, s megértik, miért fontos ezzel a témakörrel foglalkozni, azért, hogy az élhető, tiszta, és biztonságos környezet biztosítva legyen a jövő nemzedékei számára!**

*Köszönetet mondok oktatóimnak és Dr. Mannheim Viktóriának, aki támogatott a dolgozatom elkészítésében!*

## 1. A növényvédő szerekről

### 1.1. A növényvédő szerek és csoportosításuk különböző szempontok szerint

A növényvédő szerek alkalmazásának fontossága a definíciójukból értelemszerűen következik, hiszen a növényvédő szer, vagy más néven peszticid fogalomkörébe tartoznak mindazon anyagok, melyek alkalmasak a mezőgazdasági hasznon-növények, termékek, és termények károsodásának gátlására. Ilyen károsodást a legkülönbözőbb élőlények idézhetnek elő. A peszticidek csoportosítása is ezen alapszik [15]:

#### *1. Biológiai hatásmód szerinti csoportosítás:*

- Víruspusztító – viricid,
- Baktériumölő – baktericid,
- Gombaölő – fungicid,
- Állati kártevőt irtó – zoocid,
  - rovarölő – inszekticid,
  - atkaölő – akaricid,
  - levéltetveket irtók – aficidek,
  - lárvaölő – larvicid,
  - tojásölő – ovid,
  - puhatestűeket irtó – molluszkicid,
  - fonálféregölő – nematicid,
  - rágcsáló irtó – rodenticid, mint például:
    - csalogató szerek – attraktánsok,
    - madarak ellen riasztó szerek – repellensek

#### *2. Alkalmazásmód szerinti csoportosítás:*

- Levél peszticidek
- Vetőmagkezelő szerek – csávázó szerek
- Talaj peszticidek – talajfertőtlenítők
- Raktár fertőtlenítők
- Üvegház fertőtlenítők
- Gombapince fertőtlenítők.

### *3. Hatásmód szerinti csoportosítás:*

- Kontakthatású szerek: felületen hatnak, ott, ahova a kijuttatás során került, például a növények levelén, hajtásának felületén. Minden esetben a felszínen maradnak.
- Felszívódó szerek: szisztémikus szerek.
  1. Helyben maradó szerek: mélyhatású szerek, alapjában véve ott maradnak, ahova kijuttatják őket, de felszívódnak a növény szöveteibe.
  2. Transzlokálódó szerek: két típus:
    - Gyökér → hajtás felé szívódnak fel.
    - Hajtás → gyökér irányú felszívódás.

### *4. Halmazállapot szerinti csoportosítás:*

- Folyékony peszticidek;
- Porok, szilárd halmazállapotú peszticidek;
- Granulátumok;

A törvényi előírásoknak megfelelően a peszticideket csak valamilyen segédanyag felhasználásával lehet forgalomba hozni, ezért szükséges a szer, a hatóanyag és a segédanyag megkülönböztetése. A szer az az anyag, amivel a felhasználó találkozik, a hatóanyag lesz maga az a vegyület, amely a peszticid hatást kifejti, és a segédanyag gondoskodik például a hatóanyag oldékonyságáról, vagy épen a megfelelő tapadékonyságáról [1]. Segédanyag például a szilikagél, mely a jobb növényhez való tapadást biztosítja. A hordozó, vagy vivőanyagok pedig a növényvédő szereken belül biztosítják az egyenletes eloszlást. A hordozó anyagok lehetnek szilárdak és folyékonyak, mint a víz és az alkohol. Ezeken belül lehetnek ásványi anyagok, mint például a kalcit, vagy a dolomit; növényi őrlmények, mint a dióhéj, vagy a kukoricacsutka; illetve szintetikus termékek.

Fontosnak tartom tudni, hogy a peszticidek mérgezőek, toxikus hatásúak, így alkalmazásuk kellően nagy odafigyelést igényel. Használatuk napjainkban igen széles körben elterjedt -néha indokolatlanul is-, ezért a felszín alatti- és feletti vizekben valószínűsíthető jelenlétük.

Eltérő lebomló-képességük miatt bizonyos hatóanyagok hosszú ideig kifejtetik „káros” hatásukat. A káros szót itt két értelemben kell figyelembe venni. Egyrészt jó, ami arra utal, hogy nem kell olyan gyakran alkalmazni őket, mert hatásuk kitart a szükséges ideig, másrészt rossz értelemben, mert lehet, hogy a hatása jóval tovább fog tartani, mint azt szeretnénk. Mindemellett nem ismerjük az összes hatóanyag hosszú távú hatásait, ami szintén az odafigyelés, a tanulmányozás, a megfelelő tervezés igényét váltja ki. Azonban azt még hozzá kell tennem, hogy a növényvédő szerek túladagolása ugyan olyan problémákat, azaz betegségeket vethet fel, mint a szer alkalmazásának elmulasztása. Különböző baktériumok, baktériumkultúrák megjelenése előfordulhat, ilyen például az e-coli, azaz kólibaktérium. Ha e-colival szennyezett gyümölcsöt, zöldséget fogyasztunk, akkor annak következményei a súlyos hasmenés, a kiszáradás, amely sajnos bizonyos esetekben akár halálhoz is vezethet. De nincs ok az aggodalomra, mert antibiotikummal kezelhető.

*A peszticidek káros hatása az emberre sokféleképpen érvényesülhet:*

- Mérgeződhet az ember környezete (talaj, víz, levegő) illetve az itt élő hasznos szervezetek: méh, hal, vad, rovarok, madarak, háziállatok.
- Mérgeződhet maga az ember, aki alkalmazza, felhasználja a szert.
- Mérgeződhet az ember, mint fogyasztó is, a növényi, állati eredetű élelmiszerekkel való táplálkozás által.

## **1.2. A növényeket károsító tényezők, és a növényvédelem feladatai**

*A növényeket károsító tényezők kétfélék lehetnek:*

### **1. Abiotikus tényezők:**

- Klimatikus viszonyok,
- Elemi csapások: aszály, árvíz, jég, fagy, stb.

### **2. Biotikus tényezők:**

- Állati kártevők: rovarok, atkák, fonálférgek, rágcsálók, vadon élő állatok.
- Növényi betegséget okozók: fitopatogén gombák, baktériumok, vírusok
- Gyomnövények

A kultúrnövényeket károsító élő szervezetek, azaz a biotikus tényezők, világviszonylatban átlagosan 35%-os veszteséget okoznak a kultúrnövényekben.

- Állati kártevők, elsősorban rovarok: 14%
- Mikroorganizmusok: 12%
- Gyomok: 9%

*A növényvédelem feladatai:*

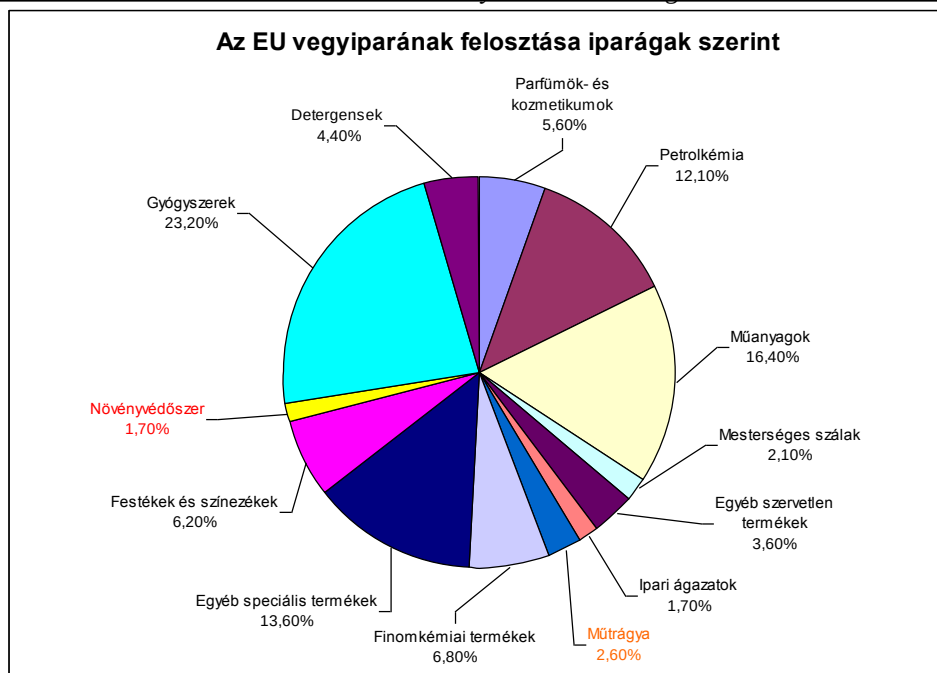
- A biotikus tényezők elleni védekezés,
- A veszélyes károsítók terjedésének vizsgálata, illetve megakadályozása,
- Az egészségre ártalmas növényvédő szer maradékot tartalmazó növények felhasználásának és forgalmazásának megakadályozása.

A növényvédelem: „a növények növényi termékek károsítóinak behurcolását, elterjedését, kármegelőzését szolgáló intézkedések, valamint a kárelhárításra alkalmas hatékony eljárások alkalmazásának összessége.” A növényvédelem több mint a növény védelme, a növényvédelem összetett védelem [15].

Precíziós növényvédelem: megvalósításának nem csak technikai feltételei vannak, hanem helyspecifikus is. A kemikáliák felhasználásában is óriási lehetősége van a precíziós növényvédelemnek, bár komoly technikai feltételei vannak. Fontos a kémiai terhelés szempontjából [15]!

### **1.3. A növényvédő szerek fontossága és részaránya a vegyiparban**

Napjainkban a növényvédő szerek használata nélkül szinte elképzelhetetlen a mezőgazdaság működése. A minőségi termék előállításának egyik fontos követelménye a megfelelő termelő-berendezések mellett a megfelelő növényvédő szerek biztonságos alkalmazása. Étkezési szokásainkat tekintve a különböző zöldségek és gyümölcsök fogyasztása jelentős arányt képeznek, ennek ellenére a vegyipar területei közül a növényvédő szerek csak igen kis százalékot jelentenek. (Talán érdemes még megemlíteni a mezőgazdasághoz kapcsolódóan a műtrágyák kategóriáját, amely szintén kis arányt tesz ki.) Az 1. ábra, mely a következő oldal tetején található, szemlélteti az Európai Unió vegyiparának iparágak szerinti felosztását a 2005. évi adatok tükrében.



**1. ábra: Az EU vegyiparának felosztása iparágak szerint (2005-ben)**

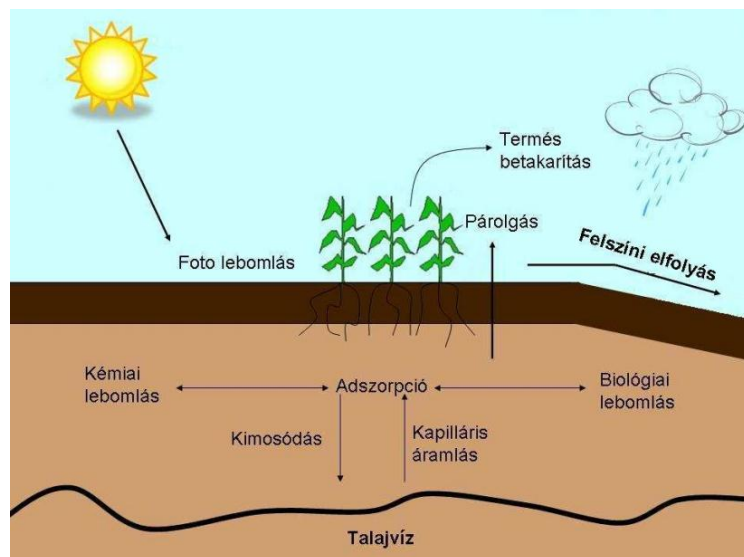
(forrás: [www.cefic.org](http://www.cefic.org))

Látható, hogy ez az 1,7%-os részesedés az egyik legkisebb az iparágak között. Ez természetesen nem jelenti azt, hogy a növényvédő szerek ne lennének fontosak, csak bizonyos részterületek, mint például a gyógyszeripar, ami az utóbbi évtizedekben sokkal nagyobb mértékű fejlődésen esett át, melyeknek köszönhetően jelentősen növekedett a részesedésük a vegyiparban. Mindemellett az emberek, ha betegnek érzik magukat, helyett, hogy orvoshoz mennének, inkább saját magukat kúrálják ki, így beszednek minden gyógyszert, amit csak otthon találnak.

#### **1.4. Peszticid maradványok az élelmiszerekben**

A fogyasztás előtt nem megfelelően kezelt növények mellett más módon is a szervezetünkbe kerülhetnek a mérgező anyagok. A legtöbb zöldséget, és egyes gyümölcsöket fogyasztás előtt meghámozzuk, vagy megfőzzük ennek köszönhetően a kockázat minimálissá csökkenthető. De a talajba került szereket az eső belemossa a talajvízbe, az ivóvízkészletbe. Ennek következtében akaratlanul is „kezeljük” a növényeket a locsolás során, vagy egyszerűen azzal, hogy oda ültetjük, ahol korábban már permeteztünk. A szerek olykor hosszú lebomlási ideje, és rendszeres alkalmazása révén még tovább növeljük a talajban, vizekben lévő koncentrációjukat.

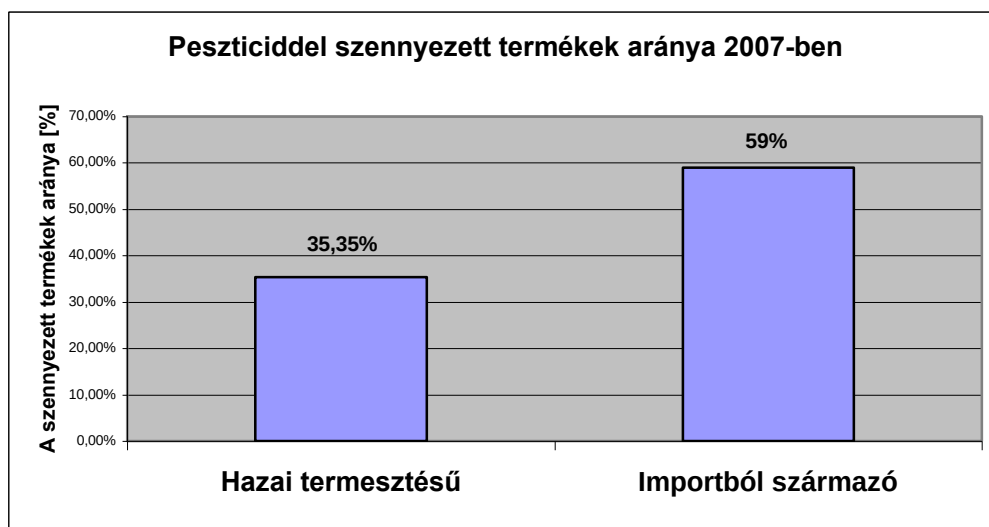
Így sajnos a növények növekedésük során beépítik szervezetükbe a talajból felszívott káros anyagokat, növényvédő szereket is. Éppen ezért indokolt a peszticid használat csökkentése, alternatív, környezetbarát megoldás keresése!



**2. ábra: Peszticidek sorsa a talajban WEBER (1972) nyomán**

Az Európai Élelmiszer-biztonsági Hatóság (EFSA) által, 2010-ben szűrőpróbaszerűen vett és bevizsgált zöldségek és gyümölcsök 3,5 százalékánál a növényvédő szer maradványok átlépték a megengedett határértékeket. Elsősorban a spenót (6,2%) és a narancs (3%) termékeknél észlelték a kiugróan magas értékeket. A sorban következő termékek a rizs, az uborka, a mandarin, a sárgarépa és a körte. A bevizsgálás során a 2008-ban elfogadott határértékeket vették alapul. A szűrőpróba szerű minták kilenc termékre vonatkoztak, melyek az Európai Unióból, valamint Izlandról és Norvégiából származtak. A vizsgálat eredményeként megállapították, hogy az Unión kívüli országból származó gyümölcsök és zöldségek 7,6%-a, míg az Európai Unióból származóak mindössze csak 2,4%-a tartalmazott növényvédőszer-maradványokat. Magyarországi vizsgálatok kimutatták, hogy az importból -főként az EU-n kívülről, illetve Dél-Európából- származó termékek szennyezettebbek, mint a hazaiak. 2007-ben a hazai termesztésű minták 33,5%-ában volt kimutatható vegyszermaradék, míg az import esetében ez az érték 59% volt. A vizsgálatok szerint az importból származó termékek szennyezettebbek, mint a hazai termelésűek. Sőt egyes vizsgálatok szerint a hazai termékek mintegy fele nem tartalmaz semmiféle peszticid maradványt.

Ezek alapján elmondhatjuk, kijelenthetjük, hogy bio- minőségű zöldségeket és gyümölcsöket fogyasztunk! Bébiételeket is vizsgáltak, ahol több mint kétezer termékből 76 tartalmazott ilyen szereket, 4 pedig határérték feletti [2]. A megvizsgált 34 bor mindegyikében találtak peszticid maradványokat. Még a kiváló minőségű, drága francia, és olasz borokban is. Igaz a szermaradvány-mennyiség határérték alatti volt.



**3. ábra: A peszticiddel szennyezett termékek aránya 2007-ben**

A 2007. évi adatok szerint gyümölcsök közül a kajszibarack (82,6% szennyezett), az alma (2007-ben 56,7%-a, míg 2006-ban még a 75,9%-a volt szennyezett), a körte és a meggy mintákban maradt legtöbbször permetszer. A zöldségek közül a fejes saláta, paprika, paradicsom, uborka mintákban szinte mindig találtak vegyszermaradékot. Emellett a retek is nagyon gyakran tartalmaz szennyezést [3]. Szerencsére az utóbbi években ezek az arányok javultak, így a növények, élelmiszerek egyre kevesebb mennyiségben tartalmaznak növényvédő szer maradványokat. E javuló tendenciát elősegítette az Európai Unió utóbbi években folytatott környezetvédelmi stratégiája, valamint a növényvédő szerek előállításának, forgalmazásának, és alkalmazásának szigorúbb jogi szabályozása. A sokszor elborzasztó adatok, melyek a szennyezettség mértékéről adnak tájékoztatást, azt éreztetik velem, hogy nem szabad tovább halogatni a növényvédő szerek felhasználásának csökkentésére, valamint azok környezetbarát anyagokkal való kiváltására irányuló tudományos kutatásokat!

## 2. Növényvédő szerek előállítási- és gyártási technológiája az Európai Unió tagországaiban

### 2.1. Az Európai Unióban tiltott növényvédő szer hatóanyagok listája

Az Európai Unióban a 2009 szeptemberében elfogadott, a 79/117/EGK tanácsi, a 805/2004/EC és a 91/414/EGK irányelve, valamint a 689/2008 rendelet alapjaira épülő 1107/2009 EK rendelet tartalmazza a tiltott növényvédő szer hatóanyagok listáját. A listán 101 különböző hatóanyag szerepel. A forgalomból való kivonás fokozatos, és 2012. december 31.-éig kell befejeződnie. 86 hatóanyagot a 805/2004/EC rendelet szerint már 2005-ben betiltottak. 12 hatóanyag, mint például „alaklor”, vagy a „karbalil” 2011. június 30.-ai hatállyal került kivonásra. A 2010/455/EU rendelet úgy határozott, hogy 3 hatóanyag név szerint az „alfa HCH” (alfa-hexaklórciklohexán), a „béta HCH” (béta-hexaklórciklohexán) és a „pentiklorobenzát” 2012. június 30.-áig alkalmazható. A jogszabály szerint ekkora a fel nem használt anyagok ártalmatlanításáról, szakszerű tárolásáról is gondoskodni kell. A tiltott hatóanyagok listája megtekinthető a következő linken (a [17]jelű szakirodalom szerint): [www.sanstandards.org/sitio/archivos/display/23](http://www.sanstandards.org/sitio/archivos/display/23)

Ezzel szemben a magyarországi tiltólistán szereplő hatóanyagok között szerepel olyan is, mely kizárólag korlátozva alkalmazható. Ezek a hatóanyagok az önkéntesen bevont hatóanyagok körébe tartoznak, melyek hivatalosan már nem szerepelnek az Európai Unió hivatalos pozitív listáján, de a betiltott hatóanyagok között, azaz a negatív listán sem. Például a „glifozát” kizárólag vetés előtt és tarlókezelésre használható. Egy másik példa a „dimetoát”, mely kizárólag növényvédelmi képesítéssel rendelkező szaktanácsadó, növényvédelmi mérnök, növényorvos írásbeli javaslatára használható. Magyarországon a 61/2009. (V. 14.) FVM rendelet tartalmazza ezeket a hatóanyagok. A Magyarországon korlátozottan alkalmazható növényvédő szerek listája megtekinthető a következő linken (a [18]-jelű szakirodalom alapján): <http://www.fejermak.hu/hu/news/1/754/>

Magyarországon a 2011. június 30.-ai felülvizsgálatot követően a negatív lista nem, csak a pozitív változott. A listára több olyan hatóanyag is felkerült, mely eddig csak az Európai Unióban volt engedélyezve.

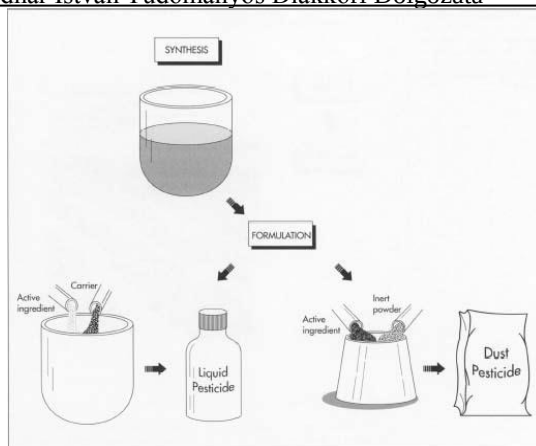
## **2.2. Az Európai Unióban engedélyezett növényvédő szer hatóanyagok**

Az Európai Unióban jelenleg 353 növényvédő szer hatóanyag engedélyezett, melyek listája mondhatni napról-napra (évről-évre) bővül az újonnan kifejlesztett hatóanyagoknak köszönhetően. Az új hatóanyagok engedélyeztetési eljárását a 91/414/EGK tanácsi irányelv szabályozza [17].

Az EU szakemberei által áttekintett 1250 növényvédő szer hatóanyag közel kétharmada, számszerűen 819, fel sem került az engedélyezett hatóanyagok listájára, annak ellenére, hogy 112 soha nem is volt engedélyezve Európában. A hatóanyagok egynegyede, azaz 353 került fel hivatalosan a pozitív (engedélyezett szerek) listára. Jelenleg 59 régi és 77 úja hatóanyag sorsa függőben van. Ezek alapján bátran kijelenthetjük, hogy a napjainkban piacon lévő növényvédő szer hatóanyagok több, mint a fele megfelel a szigorú uniós előírásoknak. Jelenlegi vizsgálatok szerint a 77 új hatóanyag jelentős része megfelel a szigorú előírásoknak, a soron következő felülvizsgálat során már fel is kerülhetnek az engedélyezettek listájára. A felülvizsgálat legnagyobb előnye, hogy lehetőséget biztosít a kiváló hatékonyságú, de nagy kockázatot jelentő hatóanyagok kiváltására, módosítására, hogy kisebb kockázatot jelentsen a környezetre és a felhasználók számára [26].

## **2.3. Növényvédő szer előállítási és gyártási technológiák**

A növényvédő szer gyártás a vegyipar egyik iparága, mely részesedése mindössze 1÷2% körüli. A növényvédő szerek gyártása több lépcsős folyamat. Első lépésként hatóanyagot szintetizálnak egy arra alkalmas vegyi üzemben (növényvédő szer gyárban), majd ezt követően a hatóanyagot segédanyagokkal, hordozóanyagokkal védő- és kölcsönhatás-fokozó anyagokkal keverik, tovább hígítják. A hatóanyagok önmagukban, tehát hígítás nélkül nem kerülhetnek felhasználásra. A hatóanyag a védő- és kölcsönhatás-fokozókkal csak akkor kerülhet közvetlen felhasználásra, ha arra jogosult szakemberek megállapították, s érdemlegesen be is bizonyították szükségességét. A növényvédőszer-gyártás során számos technológiát alkalmaznak. Ilyen például a biotranszformáció, a szelektív szintézisek, az elektrokémia és a magas nyomású reakciók, mint például a hidrogénezés, valamint a ketonok és az alkoholok adagolása.



#### 4. ábra: A növényvédő szerek gyártásának legalapvetőbb lépései

Jelenleg világszerte 1,8 milliárd kilogrammnál is több növényvédő szert használnak fel évente a gazdaságok. Ez egy igen hatalmas mennyiség, de vajon milyen alapanyagokat használnak fel a növényvédő szerek gyártásához? A hatóanyagokat egykor természetes anyagokból desztillálták, ma viszont már laboratóriumokban rendszerint szintetizálással állítják elő. A szénhidrogéneket szinte kizárólag kőolajból nyerik. A növényvédő szereknél legújabban alkalmazott alapanyagok a különböző amino- és alkoholcsoportok, mint a „ciklohexil” és „ciklopentil-aminobutanol”, valamint a „naftiletanol”, és a „fenilalkohol”. Ezeken kívül németországi növényvédőszer-gyártó cégek előszeretettel alkalmazzák a különbözőképpen szubsztituált alifás és cikloalifás alkoholokat is. A viniléterek, a foszforsavak és az acetilén kiváló alapanyagai a gyártásnak [28].

A legtöbb növényvédő szer tartalmaz egyéb típusú alkotókat és inert összetevőket is a felhasználástól függő mennyiségben. A leggyakoribb alkotók a klór, az oxigén, a foszfor, a kén, a nitrogén és a bróm. A hagyományosan használt növényvédő szerek kerozin és petróleum desztillátumok, bár az utóbbi években a kerozint kezdte felváltani a víz. Szokásos emulgeáló szereket, mint például a szappan, hozzáadagolni a szerhez, amely elősegíti a hatóanyag egyenletesebb elterjesztését. A por növényvédő szerek általában tartalmaznak növényi eredetű anyagokat. Dióhéj, kukoricacső őrlemény, de elterjedt még a kovaföld, illetve a porított ásványi anyagok, mint a zeolit, a talkum és a kalcium-karbonát.

A gyártók gyakran azt javasolják a gazdáknak, hogy a megvásárolt peszticideket felhasználás előtt hígítsák tovább vízzel. Ennek az az oka, hogy az ilyen szerek sokszor nagyobb koncentrációjúak, mint amilyenre a gazdáknak szüksége lehet. A nagyobb koncentrációt az agresszívebb kártevők indokolják [27].

***A peszticid gyártás három plusz egy lépcsőfoka [27]:***

1. Hatóanyag szintetizálás: Ha új hatóanyagot találnak ki, akkor először kémiai laboratóriumokban (kémcsövekben) kis mennyiségben állítják elő. Ezt követően a vegyületet vizsgálatoknak vetik alá, s ha bebizonyítja magáról, hogy hatékony, gazdaságosan gyártható, és biztonságosan felhasználható, akkor azt elkezdik gyártani, nagyüzemi mennyiségben üzemi körülmények között. A folyamatos gyártás biztosítja a szükséges tételemennyiséget, mely egy gyártási ciklus alatt akár 500 kg is lehet. A peszticid szintetizálás egy összetett kémiai folyamat, mely megkövetel egy szakképzett vegyészt/vegyésszmérnököt, valamint egy a folyamathoz szükséges gépekkel felszerelt laboratóriumot. A folyamat számos különleges reagenst és katalizátor igényel, ezért a vegyésznek rendszeres ellenőrzést kell végeznie (például, ha a berendezés hőmérséklete elért egy bizonyos értéket). Ha a szintetizálás befejeződött, az aktív összetevő, azaz a hatóanyag elkészült, azt csomagolni kell, és a veszélyes anyagok szállításáról szóló törvények betartása mellett, továbbítani kell a készítőnek, a további feldolgozáshoz. A folyékony hatóanyagokat általánosságban 200 literes hordókban, teherautókkal szállítják.

2. Peszticid formálás: Ha a készítő elfogadja a beszállított hatóanyagot, akkor bevételi bizonylatot kell kitöltenie, mely tartalmazza a leszállított tétel mennyiségét, az hatóanyag megnevezését és kódját, továbbá a szállításra vonatkozó adatokat, mint az érkezési idő... Ezt követően a szerformázó intézkedési tervet készít a hatóanyag további sorsáról. A tervnek tartalmaznia kell a milyen típusú, és milyen mennyiségben készít belőle szereket. Folyékony, vagy por formájú lesz-e a szer, milyen a csomagolás típusa? Milyen inert összetevők kerülnek bele? Ezt követően megtörténik a szer formálása, keverése, majd pedig a csomagolása, s végül az értékesítése. Folyékony növényvédő szereket nagy mezőgazdasági termelők számára 200 literes hordókba csomagolnak. A kistermelők számára 20 literes kannákba kerülnek a szerek. A száraz formájú szerek kiszerelése lehet 5-10 kilogrammos, műanyag, műanyag bevonású zsák. Az emulgeált szerek nagyobb tételemennyiséget jelentenek (a megformált mennyiség több, mint 50%-át e szerek teszik ki), szállításuk is könnyebb, ráadásul a száraz és az emulgeált szerek felhasználásra kész állapotban kerülnek ki a formáló üzemből.

3. Peszticid hígítás: A növényvédő szereket felhasználás előtt csak nagyon rövid ideig lehet tárolni, így amikor a formáló befejezte a maga feladatát azonnal küldi tovább a kereskedőnek, vagy közvetlenül a felhasználónak a becsült szükséges tetelmennyiséget. A felhasználó (bizonyos esetekben a gyártó) a gyártótól/ kereskedőtől beszerzett növényvédő szert vízzel tovább hígítja, hogy a számára szükséges mennyiségű szert elő tudja állítani. A hígítást követően, a legtöbb esetben, a felhasznált szer akkora már csak 0,5÷1%-ka az eredeti hatóanyag koncentrációja. A növényvédő szer készen áll a használatra.

4. A növényvédő szer alkalmazása: A növényvédő szereket többféleképpen lehet alkalmazni. A permetezés történhet kézi permetezővel, melyet leginkább csak kis gazdaságokban alkalmaznak. Kistermelőknél ez a leggazdaságosabb módszer. Az alkalmazható tartályok 3÷12 literesek, s egy kézi pumpa segítségével lehet bennük növelni a nyomást. A második módszer a gépesített permetezés, melynek van szárazföldi és légi verziója. A szárazföldi gépesített permetezés traktorokkal valósul meg. Itt 200 literes tartályokat alkalmaznak. A traktoros megoldás legnagyobb előnye, hogy közel van a földhöz, így a növényvédő szer biztosan oda kerül, ahová azt szeretnék. A légi permetezést helikopterekkel valósítják meg. A helikoptereket nagy kiterjedésű, sík vidékeken szokás alkalmazni. A helikopter 2000 literes, vagy még annál is nagyobb, tartállyal van felszerelve. A tartályból két irányban csővezetékek lépnek ki, melyeken meghatározott távolságban szórófejek vannak kialakítva. Becslések szerint egyetlen permetezés alkalmával hektáronként 150÷300 liter peszticid kerül a növényzetre.

#### **A növényvédő szerek gyártásának főbb műveletei:**

1. Intermedierek előkészítése a gyártási folyamathoz
2. Funkcionális csoportok bevezetése
3. Észterezés
4. Folyamatok elkülönítése (mint például a mosás)
5. Végtermék tisztítása

**A gyártási folyamat mindegyik lépésénél jelentős mértékű légszennyező anyagok, folyékony szennyvíz és szilárd hulladékok keletkeznek [27].**

A növényvédőszer-gyártás egy szerves kémiai folyamat, mely csak nagyon ritkán megy vége magától. A kívánt folyamat lejátszódásához katalizátorokat alkalmaznak, melyek a kémiai láncreakció során nem változnak, de szükségesek a folyam aktiválásához. Ahhoz hogy megelőzzék, és csökkentsék a nem kívánt mérgező melléktermékek keletkezését különféle reagenseket is alkalmaznak. A szerves kémiai folyamatok rendszerint sokkal lassabban játszódnak le, mint a szerves társaik. Reagensek mellőzése a gyártási folyamat során a törvényi előírások szerint nem megengedhető, hiszen csak így biztosítható a kívánt sztöchiometriai követelmények.

Ennek eredményeként a keletkező szerves kémiai anyag tömegének mennyisége jelentősen növelhető a gyártási folyamat során, ráadásul a nem-kívánatos melléktermékek, reaktáns anyagok mennyisége ezzel fordított arányba változik, tehát csökken. A peszticid gyártás egy reakcióval alig megvalósítható folyamattal, a legtöbb esetben egy egész műveletsort tartalmaz. Magába foglalja a különböző kémiai reakciókat, folyamatokat és mechanikai műveletek.

| <i>1. A folyamat legfontosabb alapelemei<br/>(kémiai reakciói)</i> | <i>2. További fizikai, mechanikai<br/>műveletek</i> |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Alkilezés                                                          | Folyadék / folyadék extrakció                       |
| Carboxylatizálás                                                   | Folyadék / folyadék le/szétválasztás                |
| Acetiláció                                                         | Folyadék / szilárd le/szétválasztás                 |
| Kondenzáltatás, Páralecsapódás                                     | Gáz / Szilárd leválasztás, szétválasztás            |
| Cyclizáció                                                         | Lepárlás                                            |
| Kiszáritás                                                         | Bepárlás                                            |
| Halogénezés                                                        | Kristályosítás                                      |
| Oxidáció, oxidálás                                                 | Gáz-elnyelés                                        |
| Szulfonálás                                                        | Száritás                                            |
| Nitrálás                                                           | Őrlés                                               |
| Aminatizálás                                                       | Keverés                                             |

**1. táblázat: A növényvédőszer-gyártás legfontosabb kémiai és fizikai műveletei**

Az Európai Unióban jelenleg 17 óriás növényvédőszer-gyártó vállalat van jelen, melyek világszerte több tucat országban létesítenek üzemeket. Összesen több mint 2000 gyártóüzemmel rendelkeznek (egyesek Magyarországon is jelen vannak).

|                             |                          |                       |
|-----------------------------|--------------------------|-----------------------|
| AgrEvo Environmental Health | Rhone-Poulenc Ag Company | Rohm and Haas Company |
| Bayer                       | FMC                      | U.S. Borax            |
| Bell Laboratories           | Monsanto Company         | Valent                |
| Ciba Geigy Corporation      | Nisus Corporation        | Whitmire Micro-Gen    |
| Clorox Company              | Novartis                 | Zeneca                |
| Dow Elanco                  | DuPont                   |                       |

**2. táblázat: Jelentősebb növényvédőszer-gyártó cégek Európában [29]**

A Magyarországon is jelen levő DuPont és a Dow Elanco számtalan mezőgazdaságban használatos terméket gyárt és forgalmaz világszerte. Legjellemzőbb termékeik a fungicidek, a herbicidek, az inszekticidek, valamint a tapadásfokozók közül kerülnek ki. A vállalatok egyaránt foglalkoznak gyártással, formázással és forgalmazással, mely teljes mértékben átöleli a növényvédőszer-gyártással kapcsolatos teendőket. Ezen felül tanácsadással is foglalkoznak. Minden termékükhöz mellékelnek egy használati utasítást, melyen feltüntetésre kerülnek a technológiai adatok. Javaslatot tesznek, hogy mely terméküket milyen növényekhez, milyen keverési, hígítási arányban célszerű felhasználni.

#### **2.4. Növényvédőszer-gyártás melléktermékei, és azok csökkentésének lehetőségei**

A törvényi előírásoknak megfelelően a gyártási folyamatok során keletkezett melléktermékek lehető legtöbb részét vissza kell vezetni a folyamatba, vagy azok ártalmatlanításáról gondoskodni kell. A keletkező melléktermékek és szennyező anyagok sokszor vegyi reakcióba kerülnek az alapanyagokkal, melyek következményeként gyakran megjelennek habok, kátrány, illetve módosulhat az alapanyag.

A legfontosabb keletkező légszennyező anyagok az illékony szerves vegyületek (VOC) és részecskék (PM). A folyékony szennyvíz a tisztítási folyamatok során keletkezik, melyek a szakaszos működésű tisztító berendezésekből ki-kerülve jelentős mennyiségű szerves- és növényvédő szer maradékokat tartalmazhatnak. A hűtőrendszerek általában recirkulációs elven üzemelnek, így belőlük hűtőfolyadék nem kerülhet ki. Egy tonna hatóanyag gyártása során mintegy 200 kg hulladék keletkezik, ennek legnagyobb része szennyvíz. A szennyvíz megengedett szennyezőanyag tartalma 13.000 milligramm lehet literenként (mértékegység mg/l).

***Néhány, tájékoztató jellegű határérték:***

- COD  $0,43 \div 73,000$  mg/l;
- olaj és zsír 800 mg/l;
- összes lebegő szilárd anyag 2.800 mg/l

A szilár hulladék és a szennyvíz iszap katalizátortartalma miatt aggodalomra ad okot, mert olyan folyamatok játszódhatnak le, melyek további káros anyagokat adnak eredményül. Ezért tárolásuk és szállításuk kizárólag konténerekben történhet.

Minden erőfeszítést meg kell tenni annak érdekében, hogy a gyártás során felhasznált, erősen mérgező és lassan lebomló anyagok kevésbé szennyező és gyorsan lebomló anyagokkal legyenek helyettesítve. Törekedni kell arra is, hogy a keletkező melléktermékek se legyenek ennyire veszélyesek.

***Nemzetközi tanulmányok a következő, szennyezés megelőzésére irányuló intézkedéseket ajánlják [27]:***

- Folyamatos mérés és ellenőrzés a hatóanyagok és összetevők veszteségének a mérséklésére.
- Új nyersanyagok használata, vagy a gyártási folyamat során való módosítása, más nyersanyagra való áttérés a keletkező melléktermékek csökkentése érdekében.
- A berendezések adagolásának automatikus lassítása kifolyás során, szükség esetén azonnali lezárása.
- Zárt tartályrendszerek a reaktortérben.
- A nitrogéntartályok, szivattyúk, vezetékek és egyéb berendezések zártságának biztosítása, azért, hogy a legkisebb mennyiségben se szivároгjon a nitrogén a levegőbe. Mivel a nitrogén kiszorítja a levegőből az oxigént.
- Ahol lehetséges részesítsük előnyben a nem aromás és nem halogénezett oldószereket.
- A nagynyomású csővezetékek és szivattyúk rendszeres tisztítása csökkenti a szennyvíz koncentrációját.
- A berendezések mosó, hűtő és más vizei lehetőleg zárt rendszerű körben keringjenek.

- A porgyűjtők, visszanyert anyagok újra használatára, újrahasznosítására kell törekedni.
- A berendezések rendszeres karbantartása, helyreállítása alapvető célkitűzés, és elvárás legyen.
- A vákuumszivattyúk veszteségeinek alacsonyan tartása pl.: vízgűrű alkalmazásával.
- A mérgező anyagokat (vegyszer, hatóanyag), és azok csomagolóanyagait a beszállító gyűjtse vissza, és gondoskodjon azok ártalmatlanságáról a hatályos jogszabályokban meghatározott módok valamelyikével (tárolás, égetés).
- Kis tárolási idők.
- Nem szabványos termékek rendszeres újrafeldolgozása.
- Új specifikációk, új termékek, újfajta alapanyagok produktív keresése a problémák elkerülése érdekében.
- Kis mennyiségű alapanyag és kész termék legyen raktáron; pontos legyen a nyilvántartás azok mennyiségéről és felhasználhatósági idejéről a degradáció, a veszteségek, és az esetlegesen kialakuló inaktív, de mérgező izomerek és melléktermékek keletkezésének elkerülése érdekében.
- A tárol mérgező és veszélyes anyagokat címkézzük fel, valamint duplafalú tárolókban helyezük el, melyek nem reakcióképesek a bennük tárolt anyagokkal. Ezzel elkerülhetők a kiömlések, és mérgező gázok felszabadulása.

*A növényvédőszer-gyártó üzem készítsen kockázatértékelést, rendszeresen végezzen működőképesség vizsgálatokat, valamint előkészítési és veszélyhelyzeti végrehajtási tervet, reagálási tervet, amely figyelembe veszi a veszélyállapot következményeit, és folyamatosan ellenőrizze dolgozói felkészültségét. Tegyen olyan intézkedéseket, melyekkel megelőzhetőek a veszélyállapotok, mert az üzem területéről felügyeletlenül nem kerülhetnek ki veszélyes, mérgező anyagok. Ilyen intézkedések lehetnek az alkalmazott berendezések rendszeres, tervezett karbantartása.*

A tisztább termelési folyamatok és a szennyezés megelőzésére irányuló intézkedések megvalósítása jelentős gazdasági és környezetvédelmi előnyöket nyújthat a vállalat számára.

### 1. Kezelési technológiák [27]:

- Légkibocsátás: Stack és baghous tisztítás a részecskék leválasztására, valamint aktív szén adszorpciós technológia hatékony alkalmazása a veszélyes szerves anyagok esetén. A cél, hogy a lehető legkevesebb káros, mérgező anyag kerüljön ki a szabad levegőbe. Toxikus szerves anyagok égetéssel való megsemmisítése 1100°C feletti hőmérsékleten, legalább 0,5 másodperces benttartózkodási idővel hatékony megoldás a mérgező anyagok megsemmisítésére. Azonban a 900°C-os hőmérséklet is elfogadható, ha az elégetett anyag 99,99%-a megsemmisül, ekkor ugyanis a mérgező anyagok eltávolítása kellően hatékony.

- Folyékony szennyvíz és szilárd hulladék: Fordított ozmózis, és ultraszűrés használható a hatóanyag koncentrált visszanyerésére. A szennyvíz-tisztítás tartalmaz flokkulációs, ülepítő, szűrő, ultraszűrő, elektro-dialízis, vízlágyító, szén-abszorpciós, oxidációs (UV-rendszerű, vagy peroxid oldatos), valamint biológiai kezelést. Alkalmazható még regenerálás, szén-dioxid felszívódási folyamat, és égetés. Az égetés akkor célszerű megoldás, ha a szilárd, valamint az éghető folyékony szennyezőanyagok kis mennyiségben és egy helyen keletkeznek.

*A következő táblázatokban említett határértékek a WHO által javasolt, és az Európai Unió által is elfogadott határértékek.*

### 2. Kibocsátási határértékek:

- Levegő kibocsátásnál: A maximális kibocsátási határértéket az összes kibocsátási érték milligramm per normál köbméterében adják meg (mg/Nm<sup>3</sup>).

- Szálló por – 20 Ahol nagyon mérgező vegyületek is jelen vannak: 5
- VOC – 20 (mg/Nm<sup>3</sup>)
- Klór, vagy klorid – 5 (mg/Nm<sup>3</sup>)

- Folyékony szennyvízkibocsátásnál: A határértékeket szennyvízkezelés utáni hatóanyag-mennyiségre vonatkoznak, melyekt terhelésalapon határoztak meg.

| Aktív összetevő<br>(AI) | Napi maximum <sup>a</sup><br>[Mg/ka AI termelés] <sup>c</sup> | Havi átlagos <sup>b</sup><br>[Mg/ka AI termelés] <sup>c</sup> |
|-------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Atrazin                 | 2,6                                                           | 1,0                                                           |
| Karbaril 1              | -                                                             | 0,73                                                          |
| Karbofurán              | 0,12                                                          | 0,028                                                         |
| 2,4-D1                  | 0,12                                                          | 0,034                                                         |
| Diorun                  | 32                                                            | 14                                                            |
| Malation                | 0,24                                                          | 0,095                                                         |
| Paration                | 0,77                                                          | 0,34                                                          |
| Metil                   | -                                                             | -                                                             |
| Trifluralin 1,2         | 0,33                                                          | 0,11                                                          |
| Ziram 3                 | 0,57                                                          | 1,9                                                           |

**3. táblázat: A hatóanyagok terhelés alapú szintjei a kezelés utáni szennyvízben**

<sup>a</sup> Napi maximumot nem szabad túllépni.

<sup>b</sup> Havi maximumot nem szabad túllépni.

<sup>c</sup> vagy az aktív összetevő milliomod (ppm) része

1 Mivel a végleges kezelés előtti szennyvízben eltérő

2 Mint ahogy az aktív összetevő teljes toluidin összetevő, pl.: Trifluralin

3 Ahogy a teljes ditiokarbamátok, mint a ziramot

| Paraméter              | Maximális érték<br>[mg/l] | Paraméter                | Maximális érték<br>[mg/l] |
|------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| pH                     | 6÷9                       | Fenol                    | 0,5                       |
| BOD <sub>5</sub> *     | 30                        | Arzén                    | 0,1                       |
| COD                    | 150                       | Króm (hat<br>vegyértékű) | 0,1                       |
| AOX                    | 1                         | Réz                      | 0,5                       |
| Összes lebegő<br>anyag | 10                        | Merkúr                   | 0,01                      |
| Olaj és zsír           | 10                        | Hatóanyag                | 0,05                      |

**4. táblázat: A peszticid gyártása során keletkező szennyvíznek a fenti paramétereket kell kielégíteni**

\* BOD vizsgálatot kell végezni, de csak abban az esetben, ha a szennyvíz nem tartalmaz mikroorganizmusokat.

Biológiai vizsgálatokat kell végezni, hogy a szennyvíz toxicitása elfogadható legyen. (Toxicitás halakra TF=2; Toxicitás algákra TA=6, és toxicitás baktériumokra TB=8)

- Szilárd hulladék kibocsátásnál: A szennyezett szilárd hulladékokat kezelni kell, úgy, hogy a szerves szennyezőanyag tartalom legfeljebb **0,05 mg/kg** legyen.

### 3. Monitoring és jelentés:

Gyakori mintavétel on-line, és of-line üzemmódban egyaránt szükséges. A nyilvántartásban részletezni kell a korábban felsorolt anyagok mennyiségét a bevizsgált minták függvényében. A légszennyezés mértékét folyamatosan ellenőrizni kell, ha a mérgező anyagok tömegárama meghaladja a 0,5kg/óra értéket. Ellenkező esetben elegendő évente egyszer megtenni. A folyékony szennyvízben pedig legalább minden műszaknak egyszer meg kell vizsgálnia az aktív hatóanyag-tartalmát. Monitoring adatokat ellenőrizni kell és rendszeres időközönként felülvizsgálni. A működési folyamatokat, normákat folyamatosan ellenőrizni kell, s ennek megfelelően a szükséges beavatkozásokat végre kell hajtani. Az ellenőrzés eredményeit fenntartható formában kell tartani, azaz nem engedhetők meg kiugróan magas értékek. A kiemelkedő értékeket jelenteni kell a szakhatóságnak és az érintett feleknek (ha szükséges) [27].

### 4. Kulcsfontosságú kérdések:

Az alábbi pontok betartása a gyártási és ellenőrzési folyamatban biztosítja a kibocsátási irányelveknek való megfelelést:

- Csökkentsük az erősen mérgező, lassan lebomló szerves anyagok használatát és kibocsátását!
- Végezzünk folyamatosan ellenőrzést az aktív összetevők veszteséges és pazarló felhasználásának elkerülése érdekében!
- Részesítsük előnyben a csomagolások újra felhasználását, és a visszatöltést!
- A berendezések hűtővízrendszere legyen zárt, így kisebb a veszteség!
- Vezessünk pontos leltárt, alkalmazzunk specifikus termékek.

## 2.5. Alkalmazott reagensek és katalizátorok

Az elmúlt három évben egy németországi vállalatnál új növényvédő szer alapanyagok, újfajta reagensek és katalizátorok kifejlesztésével foglalkoznak. A kutatás eredményeként számtalan innovációt alkottak meg. Az „etildisopropilamin” (a vállalatnál használt neve: Hunig) valamint az „1,8-diazabicycloundecene” (a vállalatnál használt neve: DBU) széles körben alkalmazott kiváló minőségű reagens mind a gyógyszer- mind a növényvédő szer szintetizálásában. A Hunig reagens alkalmas arra, hogy a lehető legkevesebb melléktermék keletkezésével fejezze be a kémiai reakciót. Egy kiváló alkalmazási példa észterek, alkoholok és kloridok gyártása. A DBU kiválóan alkalmazható a szintézis során fellépő problémák kiküszöbölésére, megoldására. Ezek közé tartozik például a termelési olefinek, a hidrogének és halogének, valamint az alkilezési metil-vegyületek. A katalizátorok területén az ólommentes, palládium alapú NanoSelect LF 100 és az LF NanoSelect 200 katalizátorok jelentik a legújabb technológiai alapokat. Az új heterogén katalizátorok biztosítják az aktiválást, valamint a szelektivitás a különféle műveletek, mint például a hidrogénezés alkalmával. Ezekkel a katalizátorokkal jelentős költségmegtakarítás érhető el, mindemellett a bennük található nehézfém-tartalom is minimális, ezzel jelenleg az egyik legkörnyezetbarátabb, „zöld” termékek. Tulajdonságaiknak köszönhetően valódi alternatívát jelentenek a jelenleg alkalmazott katalizátorok között. A névben „segítő technológiák” által kifejlesztett heterogén és homogén katalizátorok intelligens megoldások, melyek alapanyaga értékes nemesfémek és fémtisztítók. A hagyományos katalizátorok és reagensek alkálifém-vegyületek, bór-trifluorid és borán vegyületek, valamint boroxin, borátok, hidroxil-és származékaikból állnak. Egyes típusaik tartalmaznak halogéneket, és organizmusokat is. Gazdaságilag kedvezőbb és hatékonyabb szintézisek során katalizátorként és reagensként egyaránt szokás alkalmazni hidroxilamin-O-szulfonsav, és O-benzyldihydroxylamin vegyületeket [28].

### 3. Növényvédő szerek és csomagolási hulladékainak kezelése az Európai Unió tagországaiban

#### 3.1. A POP tartalmú hulladékok és szabályozásuk az Európai Unióban

A POP (persistent organic pollutants) tartalmú hulladékok veszélyes hulladékok, besorolásukat a 16/2001. KöM rendelet tartalmazza. A HAWIS adatbázisban nem szerepel a hulladékoknak, mint heterogén rendszereknek a pontos összetétele.

#### POP hulladék kódjele: HW04

- 01 PCB tartalmú hulladék (> 50 mg / kg)
- 02 Egyéb POP-tartalmú hulladékok

#### Besorolásuk történhet:

- a jellemző összetevő alapján,
- a környezetre legveszélyesebb szennyező komponens szerint,
- eredet, vagyis a kibocsátó technológia szerint,
- az előzőek kombinációjával.

Ezért csak kisszámú hulladék esetében dönthető el biztonsággal, hogy az POP- tartalmú-e. Emiatt **a POP hulladékok két csoportba sorolhatók:**

- Bizonyosan POP hulladékok: a környezetben tartósan megmaradó szerves szennyező-anyag- hulladékok, illetve ilyen anyagot feltételezhetően nagyobb mennyiségben tartalmazó hulladékok.

- Feltételezetten POP tartalmú hulladékok: azon hulladékok, amelyek az Aarhusi Egyezmény mellékletei szerinti technológiákból származó olyan egyes veszélyes hulladékok, amelyekben nagy valószínűséggel előfordulnak POP-ok.

Természetesen nem zárható ki a POP tartalom egyéb veszélyes hulladékban sem. Például a növényvédő szer, és a faanyagvédőszer hulladékok POP tartalmú hulladékok, de nagy valószínűséggel tartalmaznak nem POP hulladékokat is.

**A feltételezetten POP hulladékok körébe tartozó hulladékok lehetnek [9]:**

- Fémkohászati és fémfeldolgozásból származó hulladékok,
- Petrolkémia és szénfeldolgozás hulladékai,
- Fémmegmunkálás hulladékai,
- Erőművek égetési és füstgáztisztítási maradékai,
- Hulladékégetők égetési és füstgáztisztítási maradékai,
- **Lejárt szavatosságú, vagy betiltott vegyszerek, növényvédő szerek,**
- göngyölegek és tartályok hulladék (csomagolási hulladékok, amelyek vegyszerekkel érintkez(het)tek, mint a növényvédőszerek csomagolási hulladékai)
- Szőrmekikészítési hulladékok, ha hat vegyértékű krómot, biocideket, vagy egyéb veszélyes vegyületeket tartalmaz,
- Bőrpór, iszap és hamu hulladék, ha hat vegyértékű krómot, vagy biocideket tartalmaz.

**A biztosan POP tartalmú hulladékok:**

- Növényvédő szerek
- Iparban használt mérgező vegyi anyagok
- Ipari melléktermékek

Ezek általában a legnagyobb mennyiségben képződő hulladékok közé tartoznak. POP tartalmuk -amennyiben van- össztömegükhöz viszonyítva feltételezhetően csekély, és a kezelésüknél nem mérvadó a POP tartalom [4].

A mérgező és veszélyes hulladékok kezelését az Európai Unió már az 1970-es évek óta szabályozza (78/319, majd 91/689/EGK irányelvek). A jelenleg hatályos irányelv előírja, hogy úgy folyjon a veszélyes hulladékok ártalmatlanítása, hasznosítása, ellenőrzése, hogy egymás felé közelítse a tagállamok veszélyes hulladékokra vonatkozó gazdálkodási jogszabályait. Előírja továbbá, hogy a tagállamoknak az illetékes hatóság részére hulladék-gazdálkodási tervet kell készíteniük a veszélyes hulladékokról.

A korábbi szabályozásokat egységesítette a 2008/98/EK, az úgynevezett Hulladék keretirányelv, mely meghatározza a hulladékgazdálkodás és hulladék-megelőzés ötlépcsős rendszerét, mely szerint a hulladék-megelőzés az elsődleges, azt követi az újra-használatra való előkészítés, az újrafeldolgozás, az egyéb hasznosítás, majd legvégső esetben az ártalmatlanítás.

Több jogszabály célja annak megelőzése, hogy veszélyes anyagok kerüljenek a kommunális hulladékba. A csomagolásról és csomagolási hulladékokról szól a 94/62/EK irányelv, ami négy nehézfém [higany, ólom, kadmium és króm] összességére állapít meg 100 ppm-s megengedhető maximális értéket.

A növényvédő szerek csomagolási hulladékának kezelését is szigorúan szabályozza az Unió. Az EU 2002/95/EK, úgynevezett RoHS (Restriction of Hazardous Substances) irányelv célja, hogy csökkentse az olyan anyagok felhasználását, amelyek kockázatot jelentenek az ember egészségére vagy a környezetre [5].

Az Európai Unió által 2010 augusztusában elfogadott 757/2010 bizottsági rendelet szabályozza az alacsony POP tartalmú hulladékok határértékeit kezelésének lehetőségeit (COP4 egyezmény). A rendelet új határértékeket határozott meg bizonyos anyagok keretében.

***Az új határértékek:***

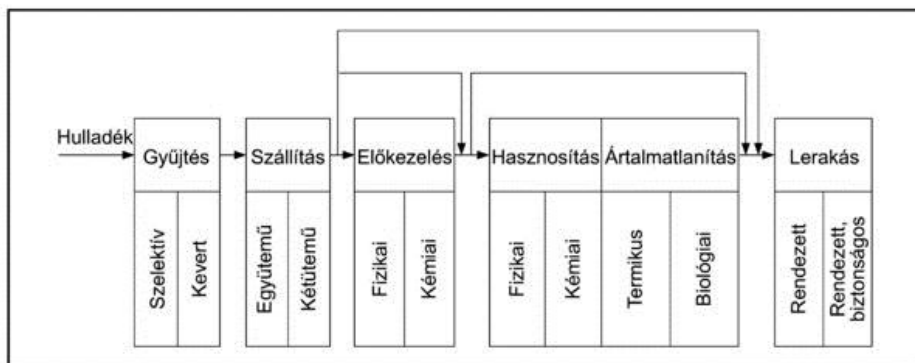
- Tetrabromid 10mg/kg
- Pentabrom 10mg/kg
- Hexabromid 10mg/kg
- Heptabromid 10mg/kg
- PFOS és származékai 10mg/kg

Ezen értékek csak alig kisebbek, mint a korábban elfogadott Stockholmi Egyezmény által meghatározott értékek. Legnagyobb változás csak akkor következne be, ha a teljes POP koncentráció nem haladná meg a 10mg/kg határértéket. Az új szabályozás lényege, hogy kevesebb POP kerüljön lerakókba, ennek megfelelően több kerüljön újrahasznosításra, végszükség esetén ártalmatlanítva, semlegesítve legyenek. Egyre több bizonyíték van arra, hogy a POP tartalmú hulladékok hulladéklerakókban való tárolás, vagy hosszan tartó tárolása nem kimondottan tekinthető környezetbarát megoldásnak. A legújabb kutatási eredmények szerint a lerakókban bekövetkező szivárgások miatt a környezetbe jutó kémiai vegyületek sokkal veszélyesebbek, mint a lerakás-kori állapotukban [8].

### 3.2. Hulladékkezelési technológiák alapvető csoportosítása

| 1. Fizikai és fizikai-kémiai műveletek                                                                                                                                                                                                                                            | 2. Kémiai kezelési eljárások                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aprítás</li> <li>• Osztályozás</li> <li>• Bálázás</li> <li>• Szűrés</li> <li>• Ülepítés</li> <li>• Centrifugálás</li> <li>• Lepárlás (több komponensű, folyékony hulladék esetén)</li> <li>• Adszorpció</li> <li>• Abszorpció</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Semlegesítés</li> <li>• Csapadékképzés</li> <li>• Hidrolízis</li> <li>• Redukció</li> <li>• Oxidáció</li> <li>• Egyéb speciális módszerek <ul style="list-style-type: none"> <li>◦ Fotolízis</li> <li>◦ Radiokémiai oxidáció</li> <li>◦ Katalitikus eljárások</li> <li>◦ Elektrokémiai módszerek</li> </ul> </li> </ul> |
| 3. Beágyazásos eljárások                                                                                                                                                                                                                                                          | 4. Termikus kezelési eljárások                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Cement alkalmazása</li> <li>• Hőre lágyuló anyagok alkalmazása</li> <li>• Szerves polimerek alkalmazása</li> <li>• Vitrifikálás</li> <li>• Betokozás, kapszulázás</li> </ul>                                                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Égetés</li> <li>• Pirolízis</li> <li>• Gázosítás</li> <li>• Plazmarendszerek</li> <li>• Olvadt üveg technológiák</li> <li>• Olvadt só technológiák</li> <li>• Nedves oxidációs eljárások</li> </ul>                                                                                                                     |
| 5. Biológiai kezelési eljárások                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Komposztálás (aerob lebontás)</li> <li>• Biogáz előállítás (anaerob lebontás),</li> <li>• Fémek biológiai kinyerése,</li> <li>• Enzimes fermentáció (pl. fehérje-előállítás).</li> </ul>                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |

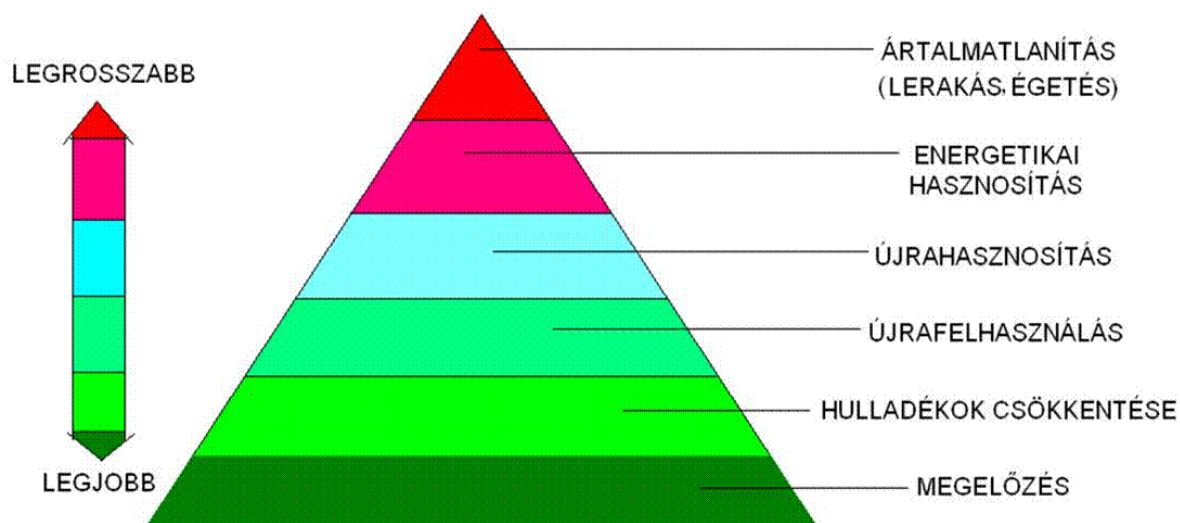
5. táblázat: Alapvető hulladékkezelési technológiák



5. ábra: A kezelés egy lehetséges folyamata

### 3.3. A Hulladékpiramis

A hulladékpiramis egy rangsort állít fel a hulladékok „kezelésének” lehetőségeiről. A legzöldebb megoldás a megelőzés, hiszen, ha nem keletkezik hulladék, akkor nincs mivel foglalkozni! Alapvető törekvéseink-e cél elérésére irányulnak. A következő szinten foglalnak helyet a hulladékok csökkentésére irányuló elvek. E szint arra hívja fel a figyelmet, hogyha már nem tudjuk elkerülni a hulladékok keletkezését (például a növényvédő szereket kötelező valamilyen biztonságos csomagolással ellátni), akkor legalább annak mértéke minimális legyen. Nagyon egyszerű példa: a termékeket nagyobb kiszerezésben kell árusítani, mert akkor a fajlagos csomagolási hulladékok aránya csökken. Vannak olyan hulladékok, amelyeket újra fel lehet használni. Ilyenek az újratölthető műanyag-, fém- és üvegpalackok, amelyek begyűjtés, majd egy mosási folyamat után újra a palackozó üzembe kerülnek. Abban az esetben, ha ezek a termékek nem használhatóak fel, de újrahasznosíthatóak, még mindig a környezetbarát megoldás kategóriájában vagyunk. A nem visszaváltható műanyagpalackokból műszálat készítenek, amelyek egyéb termékek anyagául szolgálnak. Az energetikai hasznosítás már egy fokkal jobban terheli a környezetet. Az ilyen eljárások, mint például a pirolízis, vagy a gázosítás, olyan melléktermékkel járnak (hamu, füstgáz), melyek további veszélyforrást jelentenek. Az ilyen melléktermékeket csakis tisztítás után szabad a környezetbe engedni.



6. ábra: A hulladékpiramis

A legrosszabb eljárás (piros, mint veszélyes) az ártalmatlanítás, amely a hulladék lerakását, vagy égetését jelenti. A lerakásra került anyagok a lerakókban olyan kémiai változáson mennek keresztül, ami egyrészt még veszélyesebb vegyületet alkot, másrészt pedig utat törhet a vízbázisba és a talajba. Az égetés legnagyobb problémája, a felszabaduló füstgáz, leginkább annak veszélyes-anyagtartalma, valamint az üvegházhatást okozó komponensei. Mindemellett gondot okoz még a keletkező hamu is. Ezekből következik, hogy mindig a megelőzés legyen a legfőbb cél!

### **3.4. Az Európai Unió tagországaiban alkalmazott termikus kezelési eljárások**

Napjainkban a növényvédőszer-maradékok és csomagolóeszközeik leggyakoribb ártalmatlanítási módját a veszélyes hulladékégetőkben való hagyományos hulladékégetés és a lerakás jelenti. Azonban a reakciók során olyan anyagok, bomlástermékek szabadulnak fel melyek rendkívül veszélyesek. A nem megfelelően kezelt szilárd és gáz halmazállapotú termékek, mint például a dioxin- és furán származékok, vagy éppen a PCDD és PCDF nagyobb kockázatot jelentenek a környezetünk számára, mintha a feladásra kerülő hulladékok lerakókban végezték volna be életüket [31]. A termikus kezelési eljárások tématerületén végzett szakirodalmi kutatásaim arra az eredményre vezettek, hogy a veszélyes hulladékok (így a növényvédőszer-maradékok és csomagolóeszközeik) hagyományos égetéssel való megsemmisítése nem igazán jelent környezettudatos megoldást. Ezért a dolgozatom további fejezeteiben azokkal a termikus kezelési eljárásokkal, név szerint a pirolízissel, a gázosítással, valamint a plazma-technológiával fogok foglalkozni, melyek szerintem valódi megoldást kínálnak e hulladékok környezettudatos megsemmisítésére.

#### **3.4.1. Pirolízis**

A pirolízis, másneven hőbontás, olyan eljárás, amely során a szerves anyagú hulladék egy megfelelően kialakított reaktorban, rendszerint nyomás alatt, hő hatására, oxigénszegény, vagy oxigénmentes környezetben kémiai bomlással alakul át.

A pirolízis akárcsak a hagyományos hulladékégetés a termikus eljárások közé tartozik, ahol magas hőmérsékletet alkalmaznak a hulladék lebontására. Ugyanakkor mégsem tekinthető teljesen azonosnak az égetéssel. Az égetéshez ugyanis három dolog szükséges, úgymint éghető anyag (itt hulladék), oxidáló anyag (itt levegő) és hő [10]. A pirolízisnél is jelen van a hő és az éghető anyag, ami a különbséget jelenti, az az oxigén hiánya. A valóságban, valamennyi oxigén jelen van az eljárásban, hiszen a hulladék maga is tartalmaz oxigént, ezért van szén-monoxid, kén-oxid és nitrogén-oxid és dioxin-furán kibocsátás, de elméletileg lényegesen alacsonyabb, mint a hagyományos égetési eljárások során. A pirolízis abban is különbözik az égetéstől, hogy míg ez utóbbi exoterm folyamat, azaz hőt termel, addig a pirolízis endoterm folyamat, azaz hő bevitelt igényel a folyamat fenntartásához. A pirolízis során, a különböző kémiai reakciók eredményeként számos vegyület jön létre, például hidrogén és metán, amely közül számos tüzelőanyagként hasznosítható.

Ellentétben tehát a jogi értelmezéssel műszaki értelemben a pirolízis üzem nem tekinthető hulladék „égetőnek”, azonban a jog ezzel szembe helyezkedik. Ennek részben az is lehet az oka, hogy a pirolízis üzem szintén termikus eljárás, kibocsátásai, környezeti, társadalmi, és gazdasági hatásai közel azonosak a hagyományos égetőkéhez. Az egyes új termikus eljárások között a fő különbség az alkalmazott hőmérséklet és a bevitt oxigén mennyiségén alapszik [11].

A hőbontás (pirolízis) a szerves anyagú hulladék megfelelően kialakított reaktorban, hő hatására, oxigénszegény vagy oxigénmentes közegben – esetleg inert gáz (pl. nitrogén) bevezetés közben – szabályozott körülmények között bekövetkező kémiai lebontása. A folyamat végeredményeként általában folyékony végtermék (un. pirolízis olaj) és/vagy gáznemű végtermék (un. pirolízis gáz) és/vagy szilárd végtermék (pirolízis koks/salak) keletkezik. Az hogy a három fő végtermékből melyik és milyen arányban képződik az nagyban függ az adott technológiai eljárástól [14].

**A keletkező (szintézis)gáz használatára négy fő módszer létezik [12]:**

- A második kamrában elégetik a kezeletlen gázt és a hőt hasznosítják.
- A gázt lehűtik és tisztítják és gázmotorban vagy turbinában égetik el.
- A gázt egy másik erőműben együttégetik.
- Vegyiparban hasznosítják.

A pirolízis általában  $300\div 800$  Celsius fokon megy végbe. Fontos tudni, hogy a hagyományos égetőkkel ellentétben ez a mód energiát igényel, azaz a reaktort fűteni kell!

**A legtöbb pirolízis és elgázosítási eljárás négy lépcsőből áll:**

- A hulladék előkészítése, a kalóriaértékkel nem bíró anyagok kisselektálása,
- A hulladék hevítése oxigénmentes környezetben, ahol a szénvegyületek gázfázisba mennek át, amely jelentős része elpárolog, gáz halmazállapotba megy át,
- A gáz tisztítása egy utóégető kamrában magasabb hőmérsékleten,
- A gázból elektromos áram, vagy egyes esetekben hő előállítása.

**A hőbontás alaptípusai:**

- Kis- és középhőmérsékletű eljárások ( $450\div 600$  °C)
- Nagyhőmérsékletű eljárások ( $800\div 1100$  °C) pl.: forgókemencék
- Nagyhőmérsékletű salakolvasztások eljárások ( $>1200$  °C)  
pl.: fluidágyas kemencék

**A reaktorok a fűtési mód szerint lehetnek:**

- Közvetett (reaktorfalon keresztül, ill. cirkulációs közeg segítségével) és
- Közvetlen fűtési megoldásúak.

**A hulladék hőbontására négyféle reaktortípus használatos:**

- A vertikális vagy aknás reaktorok,
- A horizontális fix reaktorok,
- A forgódobos reaktorok és a
- Fluidizációs reaktorok.

**A veszélyes hulladékok kezelésben „áttörést” jelent:**

- A reduktív és oxidatív eljárás soros összekapcsolása,
- A pirolízis menetét (oxigénadagolást) befolyásoló folyamatirányítási rendszerek kifejlesztése és alkalmazása jelentette napjainkra.

**A szabályozott termikus oxidáción alapuló pirolízis technológia lényege, hogy:**

- Az első kamrában oxigénmentes körülmények között. a szilárd hulladékot alkotó szénvegyületek gázfázisúvá alakulnak át,
- A második kamrában (az ún. utóégetőben) a gáz levegővel turbulens áramlással keveredik, ez által magasabb hőmérsékletet elérve, biztosítjuk a lehetséges veszélyes anyagok teljes ártalmatlanítását,
- A termikus folyamat különböző paramétereit betápláljuk egy számítógépes folyamatirányítóba, mely képes az ártalmatlanítás korrekcióját adott időközön belül megoldani.

**A salakolvasztásos eljárásnak két fő előnye:**

- Nagyobb a kibocsátott pirolízis gáz mennyisége, amelyet jellemzően az ipar hasznosít,
- A kiégetett maradékanyag a környezettel szemben teljesen közömbös, amely így gyakorlatilag bárhol lerakható.

**A pirolízis előnyei:**

- A szilárd maradékok vízfürdős leválasztást követően feldolgozhatók,
- Keletkeznek értékesíthető alifás és aromás szénhidrogének,
- Légszennyező hatása jelentősen kisebb, mint a hulladékégetésé,
- Kevesebb az oxigén- felhasználás,
- A felszabaduló éghető gázok gázturbinákban, gázmotorokban való felhasználásával nagyobb mennyiségű villamos-energia állítható elő, mint a hagyományos égetés során alkalmazott gőzturbinák esetén.

**A pirolízis hátrányai:**

- Fokozott anyag-előkészítési igény,
- A kisebb hőmérsékletű eljárásokban a gáztisztítás összetettebb és komplikáltabb,
- Az ennek során keletkező, többnyire erősen szennyezett mosóvizet is komplex módon tisztítani kell,
- Az égetéshez képest nagyobb a lehetősége a nehezen bomló, nem tökéletes égéstermékek képződésének.
- A hasznos melléktermékek, mint például a pirolízisgáz hasznosítása során felszabaduló füstgáz, és a keletkezett hamu további kezelést igényelhet [12].

**A végtermékek hasznosíthatók:**

- Energiahordozóként: fűtőgáz, tüzelőolaj, koks;
- Vegyipari nyersanyagként: a gáztermékek szintézisgázzá konvertálása metanol előállítására;
- Egyéb célokra: építőipari alapanyagként, fakonzerválásra, talajjavításra.

**3.4.2. Gázosítás**

A szerves anyagok megsemmisítésének régóta használatos módszere a gázosítás (elgázosítás), mely általában  $850\div 1600^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten történik [10]. Az elgázosítás az anyagok gyors hőbontásán alapszik parciális oxidációval kis mennyiségű oxigén vagy levegő hozzáadása mellett. Az égés segédanyagok, mint például levegő, oxigén, vagy vízgőz megy végbe. Ezen eljárás legfőbb célja a hulladékmegsemmisítése mellett a legnagyobb gázkihozatal. Az elgázosításhoz szükséges energiát a szerves anyagok parciális égetése biztosítja. A gáztermék döntően hidrogént és szén-monoxidot tartalmaz, mely fűtőértéke sajnos jelentősen az alacsony hőmérsékletű pirolízis gáz fűtőértéke alatt van. A gáztisztítás esetén is, ahogy a pirolízises módszereknél komplex tisztítási eljárásokat kell alkalmazni.

**A gázosítás négy legfőbb alaptípusa [11]:**

- A Siemens-eljárás a pirolízis és az azt követő nagyhőmérsékletű égetés kombinációja.
- A Lurgi-eljárás a Siemens-eljárástól főként az előső, termikus feltáró egységben különbözik, ahol cirkuláló fluidágyas kemencét alkalmaznak.
- A Noell-féle eljárás-nál a szilárd hulladék termikus feltárása közvetetten fűtött forgódobos reaktorban, aprítás után, 450÷550°C-on történik.
- Thermoselect-eljárást alapvetően szilárd települési és ipari hulladékok kezelésére dolgozták ki. A települési hulladék előkezelés nélkül feldolgozható a berendezésben.

**A gázosítás hátrányai [14]:**

- A füstgáz és a salakmaradék hasonló a hagyományos égetőkéhez,
- Az üzem olyan hulladékokat igényel a hatékony működéshez (papír, fa, ételmaradékok), amelyek éppen a komposztálás legjobb alapanyagai,
- Az újrahasznosítás több munkahelyet teremt,
- A hulladékok újrahasznosításával több energiát takarítunk meg, mint amennyit a pirolízis során nyerünk.
- A szintézisgáz, olaj felhasználása jelentős emisszióval jár.

**A gázosítás előnyei:**

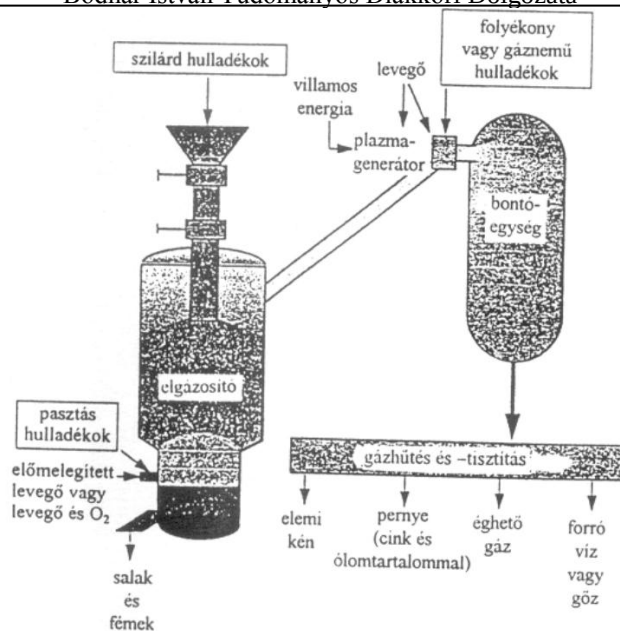
- Kiseb a tisztítandó gázmennyiség,
- A nagymolekulájú szénhidrogének, főként az ártalmas klórtartalmú vegyületek nagyhőmérsékletű lebontása, a dioxinok és furánok redukáló atmoszférával gátolt képződésével,
- Az üvegszerű salakgranulátum előállításával (nehézfémek megkötésével) a szilárd maradékok másodlagos környezetszennyező hatásai minimalizálhatók, egyúttal könnyebben hasznosítható végtermék nyerhető ki (hasznlóan a salak-olvasztásos égetéshez),
- Olyan tiszta gáztermék állítható elő, amely sokoldalúan hasznosítható [12].

### 3.4.3. Plazmatechnológia

A plazmatechnológia lényegének megértéséhez előbb célszerű definiálni a plazma fogalmát. A plazma ionizált gáz, amely forró levegőként is felfogható. Nagy áramerősségű elektromos ív hatására alakul ki az elektródok között. A folyamat során a katódból kilépő elektronok, mivel töltött állapotban vannak, gerjesztik a katód és az anód közötti ívtérben elhelyezkedő atomokat, részecskéket. A gerjesztés fényjelenséget okoz, amit villamos ívnek nevezünk. A nagy átfolyó áramok miatt az ívtérben az anyagok plazma állapotba kerülnek, mely a negyedik halmazállapot, a kialakuló nagy hőmérséklet hatására [11]. Plazmatechnológiák esetén a hőmérséklet  $2000\div6000^{\circ}\text{C}$  közötti, de akár  $30000^{\circ}\text{C}$  is elérhető lenne. Ilyen hőmérsékleten a hulladékok összetevői, mint például a fémek, vagy a toxikus anyagok, alkotóelemeikre bomlanak.  $5000^{\circ}\text{C}$  felett a műanyagok, a vegyi anyagok és a mérgező gázok (mint például a klór, mely a POP tartalmú hulladékok égesése során szabadul fel) teljesen lebomlanak [13].

A termikus hulladékkezelés egyik innovatív lehetősége, a plazmatechnológiával történő hulladékmegsemmisítés. A 7. ábrán látható technológiánál az elgázosító egységet a plazmagenerátorral működtető szétbontó reaktor követi, majd a gázhűtő és a gáztisztító következik. Az aknakemencés elgázosítóba bezsilipelik a szilárd hulladékot, míg a pasztaszerű hulladékot alul nyomják be. Felülhelyezkedik el az elgőzölögtető zóna ( $500\div700^{\circ}\text{C}$ ), ahol a víz és az illékony anyag távozik. Középen van a szenesítő zóna ( $500\div1400^{\circ}\text{C}$ ), alul pedig a részleges elégetési és üvegesítő zóna található ( $1500\div1600^{\circ}\text{C}$ ). Az elgázosításhoz szükséges levegőt és oxigént alul vezetik be. A folyékony salakot és fémolvadékot lecsapolják, a gáz pedig felül távozik a bontóba. Plazmagenerátor segítségével itt, igen nagy hőmérsékleten égetik ki a gázt, szétbontva a szerves vegyületeket. A megfelelő hőt egy egyenáramú, gyűrű alakú plazmagenerátor termeli. A toxikus anyagok a bontóban  $0,3\div0,6\text{s}$  tartózkodási idővel szétbomlanak. Az eljárásban nem túl nagy fűtőértékű gáz keletkezik.

A gáz gyakorlatilag nem tartalmaz dioxinokat, furánokat és szénhidrogéneket, nitrogén-oxid tartalma is kicsi [16].



7. ábra: A plazmasugaras égetés vázlata

### A plazmatechnológia műszaki és gazdasági előnyei:

- A plazma módszer a magas hőmérséklet miatt hatékonyan használható minden fajta hulladéktípus (veszélyes, mérgező, halálos) lebontására,
- A folyamat teljesen zárt térben játszódik le, így káros anyagok nem kerülnek a környezetbe,
- A folyamat melléktermékei ártalmatlanok, melyeket a kohászati valamint az építőipar alapanyagként fel tud használni,
- A hulladékok térfogatának csökkenése 300:1 arányú a hagyományos égetéssel szemben, ahol ez az arány a nagymennyiségű hamu miatt csak 5:1 (szilárd hulladéknál),
- A plazmatechnológia napi kapacitása a legnagyobb, akár 500 tonna/nap is lehet,
- Kisebb fajlagos költségek a hagyományos égetéssel szemben (pl.: hagyományos égetés: 100, míg plazmatechnológia: 40 dollár/tonna),
- A plazmatechnológiát alkalmazó gépek számítógép-vezéreltek, csendesek, valamint lehetnek helyhez kötött és mobil kivitelűek.
- A plazmatechnológia alkalmazása során keletkező, a salakba távozó szennyező anyagok, mint például a higany, a kadmium, a kén, a különböző dioxinok valamint a nehézfémek mennyisége jelentősen csökkenthető speciális mosóvíz, száraz gázmosó és szűrők alkalmazásával [13].

**Plazmatechnológia hátrányai:**

- Fokozott anyag-előkészítési igény.
- A kisebb hőmérsékletű eljárásokban a gáztisztítás összetettebb és komplikáltabb.
- Az ennek során keletkező, többnyire erősen szennyezett mosóvizet is komplex módon tisztítani kell.
- Az égetéshez képest nagyobb a lehetősége a nehezen bomló, nem tökéletes égéstermékek képződésének.

**A Plazmaeljárás főbb szakaszai:**

1. A plazma létrehozása.
2. Felhevítés, mely magas-hőmérsékletű pirolízisként értelmezhető.
3. Reakciók létrehozása.
4. Lehűtő, rekombinációs szakasz.
5. A keletkezett termékek elválasztása.
6. Gázkezelés, kiégetéssel, vagy energetikai hasznosítással.

**A plazmatechnológia környezetvédelmi előnyei [30]:**

- Csökkenthető a hulladéklerakókba szánt hulladékok mennyisége.
- Nem igényeli a hulladékok előzetes válogatását, tehát azok vegyesen kerülhetnek feladásra, összetételüktől függetlenül.
- A szerves hulladékok részben lebomlanak, részben pedig megolvadnak és elüvegesednek.
- A szerves anyagok teljesen lebomlanak.
- A halogének kémiaiilag megkötődnek a keletkező üvegben, és onnan nem oldódnak ki.
- A plazma által kibocsátott erős ultraibolya sugárzás meggyorsítja a klór tartalmú szerves vegyületek lebomlását.
- Kisebb környezetterhelés, mert gyakorlatilag nincs emisszió kibocsátás (nem keletkeznek dioxinok, furánok és más mérgező anyagok)

**Néhány ipari példa a plazmatechnológia alkalmazására [30]:**

- PACT eljárás (RENTECH Inc.) – Veszélyes hulladékok kezelése ívplazmás centrifugális reaktorban.
- SOLENA eljárás – SOLENA Group USA
- PEPS eljárás (Plazma és pirolízis rendszerek Kft.)
- Enviroplasma AG (Berlin)
- Plasma-Gasification-Prozess PGW (Ottawa)
- GEOPLASMA (USA)
- ELINO Industrie-Ofenbau Carl Hanf GmbH end Co. KG Carl Hanf (Düren)
- EUROPLASMA (égetőmű pernye üvegesítésére)
- PYROPLASMA technológia (Westinghouse Pyroplasma System)

A három technológia megismerése során arra a következtetésre jutottam, hogy a veszélyes, növényvédőszer hulladékok megsemmisítésére leginkább a plazma technológia kínál valódi megoldást. Mivel a plazma hőmérséklete jelentősen meghaladja az 1500°C-t, így a különösen veszélyes vegyületek, kémiai elemek is elbomlanak. Ennek köszönhetően a POP tartalmú hulladékok, melyek égésük során klór gázt szabadítanak fel, könnyedén ártalmatlan, számtalan iparágazatban alapanyagként felhasználható ártalmatlan anyaggá válnak.

**3.5. A növényvédő szer hulladékok és csomagolóanyagok sorsa az Európai Unió tagországában**

Mivel az Európai Unió tagországai közül Németország diktálja az ütemet az új technológiák, módszerek alkalmazásában, ezért tekintsük először őt. Németország elsőként írta alá a Stockholmi Egyezményt 2001 májusában (további kapcsolódó egyezmények: Bázeli Egyezmény, Aarhusi Egyezmény, Genfi Jegyzőkönyv), melyben az Európai Unió vállalta, hogy szabályozzák a környezetben tartósan fennmaradó szerves szennyező anyagok (POP tartalmú veszélyes hulladékok) kibocsátását. Az egyezményt hazánk is aláírta 2008. március 14.-én. Az egyezményt összesen ötven ország ratifikálta.

Az Egyezmény célja, hogy szabályozza a vízbe, talajba, levegőbe és hulladékba kerülő POP-ok kibocsátását. A POP anyagok mindegyikére érvényesek a következő sajátosságok [6]:

1. Erősen mérgezőek
2. Perzisztensek, így évekig, sőt akár évtizedekig is eltart, míg kevésbé veszélyes anyagokká bomlanak le.
3. Párolgásuk révén a lég- és vízáramlatokkal messzire elsodródhatnak (a felhasználás helyétől akár több ezer kilométerre is eljutnak).
4. A zsírszövetekben felhalmozódnak.

Németországban a POP tartalmú hulladékok kezelését az 1195/2006 EK rendelet szabályozza, amely a 850/2004 EK rendeletet egészíti ki.

**A rendelet szerint a POP tartalmú hulladékok feldolgozására a következő módszereket alkalmazhatják:**

- **D9 - "Fizikai-kémiai kezelés";**
- **D10 - "Hulladékégetés szárazföldön";**
- **R12 - "Elsődlegesen tüzelőanyagként vagy más módon energia előállítására, kivéve, ha a hulladék PCB-t (poliklórozott bifenilt) tartalmaz".**

A POP hulladékok lerakókban való ideiglenes tárolása (D15), végleges elhelyezése (D12) csak akkor engedélyezett, ha más módszer, például ártalmatlanítás (elsősorban kémiai úton való lebontás), vagy hasznosítás nem kivitelezhető. Azok a hulladékok, amelyekben a veszélyes anyag tartalom a megadott határértékeket nem haladja meg, felszín alatti lerakókban tárolhatók. A rendelet által megszabott határértékek az Európai Unió által javasolt értékeknél alacsonyabbak, ezzel is csökkentvén a földalatti lerakóba kerülő anyagok mennyiségét. A 756/2010 EK rendelet a 2004-es rendeletben megszabott határértékeket bizonyos hatóanyagoknál csökkentette, ezen kívül új anyagokat is felvettek a listába. A rendelethez kimondja, hogy a POP hulladékokat ártalmatlanítani kell, mégpedig úgy, hogy a bennük lévő veszélyes anyagtartalom visszafordíthatatlanul bomoljon le [7]!

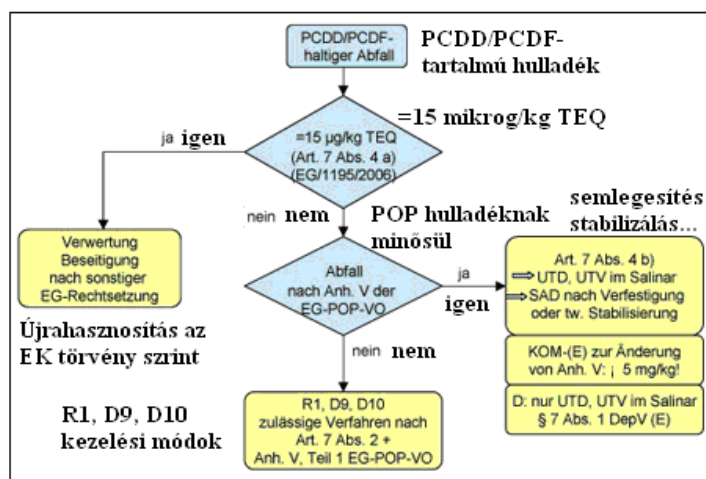
Néhány példa a határértékekre:

- A PCB-k: 50 mg / kg,
- A PCDD / PCDF (dioxinok és furánok): 15 µg TEQ / kg
- tetra-, penta-, hexa-és hepta-BDE 1 g / kg
- Minden egyéb peszticidek 50 mg / kg.

Pl.: Aldrin; Dieldrin; Klórdán; Hexaklór-benzol;

Ahol: TEQ- toxikus egyenérték; TEF- toxicitási egyenérték tényező

Ha a határértéket meghaladja a veszélyes anyag tartalom, akkor felszín feletti tárolóban kell letétbe helyezni, amely csak ideiglenes megoldás lehet, és mielőtt gondoskodni kell az ártalmatlanításról. A jogszabály azt is kimondja, hogy a POP tartalmú hulladékokat nem lehet keverni, hígítani, azért hogy az adott veszélyes anyag tartalom a határérték alá csökkenjen. A lerakóknak bizonyos követelményeket teljesíteniük kell, például a lerakó területén a földfelszín alatt vízzáró réteg legyen kialakítva, hogy zárt bioszféra jöjjön létre. Azonban, ez az eljárás csak akkor alkalmazható, ha a hulladék a lerakás előtt kristályosításon, vagy részleges stabilizáláson esett át.



8. ábra: A dioxinokkal szennyezett POP hulladékok ártalmatlanításának lehetősége az EK rendelet szerint

POP tartalmú hulladékok, vagy azokkal szennyezett anyagok nagy koncentrációban, nagy mennyiségben történő, hagyományos égetéssel való megsemmisítése szigorúan tilos kizárólag veszélyes hulladék égetőkben történhet meg.

A helyi- és nemzeti szabályozásnak megfelelően, az illetékes hatóságok engedélyével rendelkező, megfelelő égetőműben kell őket elégetni. Nem szabad elszennyezni az álló- vagy folyóvizet vegyszerekkel vagy a használt csomagolóanyaggal. Ezt az elvet Nagy-Britannia is elfogadja, és is betartja. A rendeletek szerint az égetőket úgy kell megtervezni, hogy azok fogadni tudjanak minden koncentrációjú, és minden fázisú szennyező anyagot. Legyen az akár szilárd, folyékony, vagy gáznemű, vagy akár iszap. A technológiai követelményekre pontos leírások állnak rendelkezésre.

Veszélyes hulladékok, a környezetben tartósan fennmaradó szerves szennyező anyagok égetése elsősorban forgókemencében, nyílt lánggal történik. Általában a fűtési hőmérséklet nagyobb, mint  $850^{\circ}\text{C}$ . Ha a megsemmisítendő anyag klórtartalma meghaladja az 1%-ot, akkor az égetési hőmérséklet  $1100^{\circ}\text{C}$ -nál nagyobb, a kemencében a bent tartózkodási idő legalább két másodperc, mindemellett biztosítani kell a megfelelő keveredést. A forgókemencés égetők mellett használatosak a nagy hatásfokú kazánok, kemencék, rostélyok is. Németországban jelenleg 70 hulladékégető működik, ezzel a teljesítménnyel az EU-ban a harmadik helyén áll. (EU-ban összesen mintegy 430 égetőmű üzemel.) Annak érdekében, hogy ezen égetők gazdaságosan tudjanak üzemelni, Németország évente több millió hulladékot „szerez be” más országoktól, így Magyarországtól is. A tervek szerint jelenlegi kapacitásait tovább bővítené (akár a duplájára is).

Veszélyes hulladékégetőkben nem semmisíthetők meg olyan elsősorban növényi eredetű hulladékok, amelyek POP tartalmáról nem győződtek meg. Az olyan hulladékokról, amelyek nem minősülnek veszélyesnek, a nemzeti és a regionális hulladékgazdálkodási szervezetnek kel gondoskodni.

Hasonló a helyzet Franciaországban is, ahol jelenleg 128 hulladékégető üzemel, ezzel az Európai Unióban az első helyen állnak. Eddig 83 hulladékégető került bezárásra. 12 égető bezárásáért jelenleg is folytatódnak a „harcok” a környezetvédők és az égetőmű tulajdonosai között. 5 égetőmű a tervezési szakaszban áll, melyek mindegyike a jelenlegi tervek szerint pirolízis elven fog üzemelni. A gazdaságos üzemelés érdekében ők is más országokból importálják a hulladékot. A behozott hulladékok tartalmazznak POP hulladékokat is,

azaz lejárt szavatosságú növényvédő szereket, valamint azokkal szennyezett csomagolóeszközöket. Az égetőművek összkapacitása meghaladja a 100 tonnát óránként. Az égetési technológia néhány üzemet leszámítva hagyományos égetés. Sajnos a pirolízis elven üzemelő égetőművekről nem állnak rendelkezésre adatok [19].

*A Franciaországban alkalmazott berendezések típusa:*

- Rostély,
- Forgókemence,
- Sütőrács,
- Négy oszcillálós kivitelű.

Ezzel szemben Csehország ellenzi a veszélyes hulladékok hagyományos égetéssel történő megsemmisítését. Ők elsősorban (ideiglenesen kialakított hulladéklerakókban) az ideiglenes lerakást, vagy azok ártalmatlanítását részesítik előnyben. A veszélyes hulladékok lerakása a már korábban említett feltételek kielégítése mellett lehetséges. Természetesen a tárolás csak is addig kívánják alkalmazni, amíg nem találnak fel olyan eljárást, mely teljes mértékben környezetbarát.



**9. ábra: Veszélyes hulladéklerakó „látképe” közel negyven évvel a lerakás után**

A Cseh Köztársaságban a korábbi 100-ból mára már csak 29 hulladékégető üzemel. Ennek, azaz a bezárások oka az alkalmazott technológiák voltak. Ugyanis a legtöbb égetőmű nem felelt meg az Európai Unió irányelveinek. Az égetőműveket fokozatosan zárták be, emiatt a továbbra is hasonló mennyiségben termelődő veszélyes és a POP hulladékok veszélyes hulladéklerakókba kerültek.

A legnagyobb tárolásra került tétel-mennyiség az 1990-es években került lerakásra, amikor már csak 9 égetőmű rendelkezett engedéllyel. Ekkor kezdték előnyben részesíteni a lerakást az égetéssel szemben. Az üzemelő égetőművek közül három pirolízis elvű, míg a többi hagyományos égetésű, jellemzően [20]:

- Forgókemencés,
- Kamrás,
- Rostélyos kivitelű.

Ausztriában 32 égetőmű foglalkozik veszélyes hulladékok, köztük növényvédő szerek és azok csomagolási hulladékainak égetésével. Ezek közül négy üzem fluidágyas eljárást alkalmaz [23]. A négy égetőmű (Heiligenkreutz, Linz, Frohnleiten és Wien) évenkénti összkapacitása 940.000 tonna. A 3774/AB XXIII. GP rendelet és a 4.2.4/0060 -I 3/2008 törvény szerint a veszélyes hulladékokat, tehát a vegyi anyagokat, mint a növényvédő szerek, illetve azokkal szennyezett eszközök kizárólag fluidágyas eljárással semmisíthetők meg [24]. Ez a rendelkezés azt jelenti, hogy hagyományos hulladékégetőkben nagy mennyiségben, nagy koncentrációban nem égethetők el. A fluidágyas eljárásnak köszönhetően a keletkező veszélyes hulladékok kétharmada megsemmisítésre kerül. A maradék egyharmad pedig hagyományos égetőkben illetve lerakókban (néha illegális lerakókban) végzik. A hagyományos hulladékégetők forgódobos illetve rostélyos kivitelűek [25].

Végezetül nézzük meg az Európai Unióban üzemelő pirolízis és elgázosító technológiával működő égetőműveket. Ezeket az adatokat a következő oldalon található 6. számú táblázat tartalmazza. (A felhasznált adatok a [14] [21] [22] jelű irodalmakból származnak.)



| Helyszín              | Technológia                                                     | Üzemkezdet | Kapacitás [tonna/év] |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------|------------|----------------------|
| <b>Németország</b>    |                                                                 |            |                      |
| SVZ                   | Envirotherm                                                     | 2001       | 275.000              |
| Aalen                 | PKA                                                             | 2001       | 27.000               |
| Hamm                  | Techtrade                                                       | 2002       | 128.800              |
| Burgau                | Technip/ WasteGen                                               | 1978       | 40.000               |
| Swarze Pumpe          | Britis Gas-Lurgi                                                | 1993       | 500.000              |
| Jeden                 | Energos                                                         | 2002       | 37.000               |
| Rudersdorf            | Lurgi                                                           | 1996       | Nincs adat           |
| Furth                 | Siemens                                                         | 2002       | Nincs adat           |
| <b>Nagy-Britannia</b> |                                                                 |            |                      |
| Avonmouth             | Compact Power                                                   | 2002       | 9.000                |
| <b>Spanyolország</b>  |                                                                 |            |                      |
| Castellon             | Enerkem/ Novera                                                 | 2002       | 25.000               |
| <b>Norvégia</b>       |                                                                 |            |                      |
| Ranheim               | Energos                                                         | 1998       | 10.000               |
| Averoy                | Energos                                                         | 2000       | 30.000               |
| Hurum                 | Energos                                                         | 2001       | 35.000               |
| Sarpsborg             | Energos                                                         | 2002       | 70.000               |
| Forus                 | Energos                                                         | 2002       | 37.000               |
| <b>Finnország</b>     |                                                                 |            |                      |
| Lahti                 | Foster Wheeler                                                  | 1998       | 80.000               |
| <b>Magyarország</b>   |                                                                 |            |                      |
| Szombathely           | Energos, és<br>Shenondoah P60<br>forgókemence                   | 2007       | 1.480                |
| Sajóbábony            | Kevert technológia<br>1 pirolízis kemence,<br>és 1 forgókemence | 2007       | 17.600               |
| Budapest              | Kevert technológia<br>1 pirolízis kemence,<br>és 1 forgókemence | 2003       | 751                  |



|                      |                                   |      |            |
|----------------------|-----------------------------------|------|------------|
| <b>Csehország</b>    |                                   |      |            |
| Pilsen               | 1 pirolízis kemence               | 2003 | 3.100      |
| Prága-Motol          | 2 pirolízis kemence               | 2008 | 2.940      |
| Olomouc              | 1 pirolízis kemence               | 2009 | 750        |
| <b>Ausztria</b>      |                                   |      | 940.000    |
| Heiligenkreutz,      | Lurgi                             | 2008 | Nincs adat |
| Linz                 | Lurgi                             | 2004 | Nincs adat |
| Frohnleiten          | Lurgi                             | 2000 | Nincs adat |
| Wien                 | Lurgi                             | 2003 | Nincs adat |
| <b>Olaszország</b>   | Nem áll rendelkezésre pontos adat |      |            |
| <b>Franciaország</b> | Nem áll rendelkezésre pontos adat |      |            |

**6. táblázat: Az Európai Unióban üzemelő pirolízis, és elgázosító égetőművek**

**A dolgozat a „TÁMOP 4.2.1.B-10/2/KONV-0001-2010”  
című projekt támogatásával valósult meg.**

**Miskolc, 2011. november 2**

---

aláírás

## Összefoglalás

A dolgozat három fő témakör köré épült fel. Az első témakört jelenti a növényvédő szerek bemutatása, különböző szempontok szerinti csoportosítása. A növényvédő szer, vagy más néven peszticid fogalomkörébe tartoznak mindazon anyagok, melyek alkalmasak a mezőgazdasági hasznon-növények, termékek, és termények károsodásának gátlására. Ilyen károsodást a legkülönbözőbb élőlények idézhetnek elő. A peszticidek csoportosítása is ezen alapszik.

A törvényi előírásoknak megfelelően a peszticideket csak valamilyen segédanyag felhasználásával lehet forgalomba hozni, ezért szükséges a szer, a hatóanyag és a segédanyag megkülönböztetése. Fontosnak tartom tudni, hogy a peszticidek mérgezőek, toxikus hatásúak, így alkalmazásuk kellően nagy odafigyelést igényel. Használatuk napjainkban igen széles körben elterjedt -néha indokolatlanul is-, ezért a felszín alatti- és feletti vizekben valószínűsíthető jelenlétük.

A dolgozatom második fejezete a növényvédő szerek gyártásáról, valamint a gyártás során keletkező veszélyes hulladékok, mint például a szennyvíziszap és a kibocsátott levegő tisztítási módjairól szól. Mindemellett röviden említést tettem az engedélyezett és tiltott hatóanyagokról.

Az Európai Unió tagországaiban számtalan növényvédőszer-gyártási és előállítási technológiát alkalmaznak. A 17 legjelentősebb gyártó vállalat közül a legismertebb a DuPont, mely világszerte több tucat üzemmel rendelkezik, köztük Magyarországon is. A DuPont-nál, ahogy a többi gyártónál a technológiák három fő folyamatra bonthatók, melyek sorra a következők:

1. Hatóanyag szintetizálás: Ez egy kémiai folyamat, mely során az alapanyagokból a felhasznált katalizátorok és reagensek segítségével előállítható a kívánt hatóanyag.
2. Peszticid formálás: Fizikai, mechanikai művelet, mely során a hatóanyagból a segédanyagok és hordozóanyagok hozzáadásával előáll a kész termék.
3. Peszticid hígítás: Az a művelet, mely során a gyártó által kibocsátott nagy-koncentrációjú szert forgalomba hozatalra alkalmas koncentrációjúvá teszik.

Negyedik lépésként megemlítettem a növényvédő szer alkalmazását, hiszen a forgalomba kerülő szerek jelentős része csak további hígítás után használható fel, melyet a vásárlónak kell megtenniük.

A harmadik fejezetben részleteztem az Európai Unió tagországaiban a már fel nem használandó növényvédő szerek, valamint a növényvédő szerekkel szennyezett csomagolási hulladékok ártalmatlanításának módjait. Alapjában véve öt fő kezelési eljárást alkalmaznak, melyek kombinálhatók. E fejezetben a termikus ártalmatlanítási lehetőségek közül azt a három típust, név szerint a gázosítást, a pirolízist és a plazmatechnológiát, melyek leginkább jelentenek valódi megoldást a hulladékok végleges és természetesen környezetbarát módon történő megsemmisítésére. A legújabb kutatási és fejlesztési eredményeknek köszönhetően az EU-ban számtalan olyan eljárást alkottak meg, mely segítségével a veszélyes anyagok ártalmatlanítása energetikai hasznosítás révén valósul meg. Pontosan ilyen megoldás a pirolízis, valamint a plazmatechnológia, melyek alkalmazásával olyan termékek is előállíthatók, melyeket számtalan ipar tud fűtő- és alapanyagként felhasználni.

A szakirodalmi kutatásom eredményeként sikerült megismernem azokat a technológiákat, melyek lehetőséget adnak arra, hogy a Magyarországon keletkező vegyipari, azaz veszélyes hulladékok csökkentése, valamint ártalmatlanítása a lehető legkörnyezetbarátabb módon legyen megoldva. Feladatunk a jövőben e technológiák továbbfejlesztése.

**Remélem, dolgozatommal felkeltetem az érdeklődésüket, és nem melleleg a figyelmüket a veszélyes hulladékok legkorszerűbb ártalmatlanítási módjainak további tanulmányozására, valamint továbbfejlesztésének igényére, hiszen napjainkban e hulladékok optimális, gazdaságos és környezetbarát megsemmisítése nem megoldott hazánkban sem és a világ legnagyobb országaiban sem!**



## Irodalomjegyzék

- [1] Kempelen Farkas Digitális tankönyvtár: [www.tankonyvtar.hu](http://www.tankonyvtar.hu)
- [2] „Vigyázat! Növényvédőszer-maradványok a zöldségekben” című cikk (2010):  
<http://www.egeszsegkalauz.hu>
- [3] Simon, G: Miből együnk biót?- A zöldségek és gyümölcsök szennyezettségéről (2009): <http://www.tudatosvasarlo.hu>
- [4] Környezetvédelmi- és Vízügyi Minisztérium: 2000. évi XLIII. Törvény a Hulladékgazdálkodásról; [www.kvvm.hu](http://www.kvvm.hu)
- [5] „Veszélyes hulladékok kezelése, és egyes veszélyes anyagok szabályozása az EU-ban” című cikk (2011): <http://www.kockazatos.hu>
- [6] Részlet a Stockholmi Egyezményből, valamint a 2010-es kiegészítésekből:  
[www.pops.int](http://www.pops.int)
- [7] Jogszabályi előírások a Németországban alkalmazható módszerekről;  
Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit:  
[www.bmu.de](http://www.bmu.de) honlap alapján
- [8] Measures to Reduce or Eliminate Releases from Wastes: The “Low POPs Content”, Recycling of PBDEs and Other Concerns An IPEN Perspective
- [9] Beszámoló az Európai hulladéklistáról, a POP hulladékok besorolásáról és koncentrációs határértékeiről (2007): [www.basel.int](http://www.basel.int)
- [10] Pyrolysis (2010): [www.cpeo.org](http://www.cpeo.org)
- [11] Pyrolysis, gasification and plasma (2009): [www.foe.co.uk](http://www.foe.co.uk)
- [12] Hőbontás, pirolízis (2010): <http://enfo.agt.bme.hu>
- [13] Plasma Waste Disposal (2011): <http://www.plasmawastedisposal.com>
- [14] Szuhi, A: Új termikus technológiák és hagyományos hulladékégetők  
Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium (2009):  
[www.legszennezes.hu/ujterm.pdf](http://www.legszennezes.hu/ujterm.pdf)
- [15] Növényvédőszer-kémia (2005): [www.marssoniella.uw.hu/4novszerkemia.doc](http://www.marssoniella.uw.hu/4novszerkemia.doc)
- [16] ACS Green Chemistry Institute (2011): <http://portal.acs.org>
- [17] Az Európai Unióban tiltott növényvédő szerek listája (2009):  
[www.sanstandards.org/sitio/archivos/display/23](http://www.sanstandards.org/sitio/archivos/display/23)



- [18] Magyarországon tiltott növényvédő szerek listája (2011):  
<http://www.fejermak.hu/hu/news/1/754/>
- [19] Franciaországi hulladék égetőművek (2011):  
<http://www.france-incineration.org/>
- [20] Veszélyes hulladékégetők és a POP Csehországban (2005):  
<http://www.ipen.org>
- [21] Magyarországi hulladék égetőművek (2011): [www.humusz.hu](http://www.humusz.hu)
- [22] Csehországi hulladék égetőművek (2011): <http://www.sita.cz>
- [23] Ausztriai hulladék égetőművek (2011):  
<http://www.environmental-expert.com>
- [24] Hulladék-égetőművek Ausztriában Jelentés (2009): <http://www.greenpeace.at>
- [25] Hulladékégetőkről szóló rendelkezések (2007):  
<http://www.umweltbundesamt.at>
- [26] Az Európai Közösségben használt növényvédő szer hatóanyagok  
felülvizsgálati Programja (2010): <http://www.fvm.gov.hu>
- [27] Multilateral Investment Guarantee Agency, Environmental Guidelines for  
Pesticides Manufacturing (2007):  
<http://www.miga.org/documents/PesticidesManufacturing.pdf>
- [28] BASF auf der ChemSpec 2009: Umfassender Service und maßgeschneiderte  
Produkte (2009): <http://www.basf.com>
- [29] Jelentősebb növényvédőszer-gyártó cégek Európában (2011):  
[www.pestnetwork.com](http://www.pestnetwork.com)
- [30] Mannheim, V: Szerves vegyipari hulladékok termikus kezelése  
plazmatechnológiával. Energiagazdálkodás. 2010 (51.évf.) 3. sz. p. 21-23.
- [31] Mannheim, V: Veszélyes peszticidek kontra környezetkímélő mezőgazdaság.  
Növényvédőszer-maradékok és csomagolásaik ártalmatlanítása termikus  
kezeléssel. 3.rész. Zöld Ipar Magazin, szakmai folyóirat.12 ( 2011) Nr. 11.