

Eszterházy Károly Főiskola

Természettudományi Kar

Élelmiszertudományi Intézet



**Különböző szerkezetű növényvédő szerek Fenton-reakció
által végbemenő oxidációjának során keletkező
bomlástermékek azonosítása**

**Témavezető:
Dr. habil. Forgó Péter
Főiskolai tanár**

**Szerző:
Konkoly Benjámín
Környezettan BSc
IV. évfolyam**

Eger, 2014. május 20.

TARTALOMJEGYZÉK

I. BEVEZETÉS.....	5
1. Agrokemikáliák, és a legfőbb növényvédelmi technikák.....	6
1.1. Peszticidek.....	6
1.2. Műtrágyák.....	6
1.3. Növénytermesztés során felhasznált természetes hatóanyagok.....	7
1.4. A növényvédelem és a termésnövelés XXI. századi módszerei, génmódosítás.....	7
2. Peszticidek osztályozása.....	8
3. Európa és Magyarország peszticid felhasználásának bemutatása.....	9
4. Élelmiszerbiztonság.....	10
5. Peszticidek sorsa a környezetben (biológiai átalakulás és fizikai eltávolítás).....	12
5.1. Peszticidek biológiai lebomlása.....	12
5.2. Peszticidek eltávolítása fizikai módszerekkel.....	12
5.3. Peszticidek kémiai lebontása.....	13
6. Célkitűzések.....	13
II. IRODALMI ELŐZMÉNYEK.....	14
1. Peszticidek oxidációs lebomlásának típusai.....	14
1.1. Hidrogén-peroxiddal történő oxidáció.....	14
1.3. Ózonizáció.....	15
1.4. Permanganátos oxidáció.....	15
1.5. Fotokémiai degradáció és fotooxidáció.....	15
2. Az alkalmazott módszerek ismertetése.....	16
2.1. Spektrofotometria.....	16
2.2. Elválasztástechnikai módszerek.....	17
3. Peszticidek lebontására irányuló vizsgálatok rendszerező áttekintése.....	18

4. Peszticidek degradációs termékeik azonosítására irányuló vizsgálatok	22
5. A vizsgált peszticidek tulajdonságainak összefoglalása	23
6. A vizsgált peszticidek szerkezeti képletei.....	25
III. ANYAG ÉS MÓDSZER.....	26
1. Felhasznált vegyszerek, oldatok leírása	26
1.1. A felhasznált anyagok	26
1.2. Az oldatok elkészítésének módszerei	26
1.3. Mintavételezés	26
2. Az alkalmazott vizsgálati módszerek.....	27
2.1. Gázkromatográfia-tömegspektroszkópia.....	27
2.2. Fotometriás vizsgálatok	27
2.3. Fenton-reakció oxidációs potenciáljának meghatározása.....	27
IV. EREDMÉNYEK.....	28
1. Fenton-reakció során alkalmazott módszerfejlesztések	28
1.1. A Fenton-reakció működését igazoló vizsgálatok.....	28
2. A növényvédő szerek beoldódását igazoló fotometriás mérések eredményei.....	29
3. Az acetoklór Fenton-reakció által kiváltott bomlásának mértéke	30
3.1. Az acetoklór Fenton-reakció által kiváltott bomlásának javasolt átalakulási sémája ...	31
4. A klórpírifosz Fenton-reakcióval által kiváltott bomlásának mértéke.....	32
4.1. A klórpírifosz Fenton-reakció által kiváltott degradációjának a javasolt átalakulási sémája	33
5. Az EPTC Fenton-reakció által kiváltott bomlásának mértéke.....	34
5.1. Az EPTC Fenton-reakció által kiváltott degradációjának a javasolt átalakulási sémája	35
6. A molinát Fenton-reakció által kiváltott bomlásának mértéke	36
6.1. A molinát Fenton-reakció által kiváltott degradációjának a javasolt, feltételezett átalakulási útvonala.....	37
V. ÖSSZEFOGLALÁS	39

VI.	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	40
VII.	IRODALOMJEGYZÉK.....	41

I. BEVEZETÉS

Napjaink legnagyobb kihívása a népesség drasztikus növekedésének eredményeként kialakuló növekvő élelmiszerigény, amelyet a mezőgazdaság a termésmennyiségek bővítésével igyekszik kielégíteni. Ezen célt az elmúlt évtizedekben a vegyszeres növényvédelem fokozott alkalmazásával teljesítette az agrárium. A nagy mennyiségben és lehetőleg kiváló minőségben előállított élelmiszerek eltérő technológiai körülményeket, illetve feltételeket igényelnek, ami szükségszerű fejlesztéseket igényel a mezőgazdaságban és az iparban egyaránt. A hozam fokozása kémiai kezelések alkalmazásával (műtrágya, növényvédő szer) és genetikai módosításokkal (keresztelés, génmódosítás) érhető el. Ezen technológiai lépések alkalmazása nélkül Európában a kultúrnövények 20-40 %-a károsodna, illetve a termés hozam jelentősen csökkenne. A modern technológiai eljárások ezen túlmenően hozzájárulnak a termék előállításához szükséges költségek csökkentéséhez, melynek következtében a termelés gazdaságosabbá válik. A hagyományos agrotechnikai, mechanikai és biológiai eljárások háttérbe szorulásával Európában az intenzív vegyszeres védekezés vált uralkodóvá, megteremtve a modern mezőgazdálkodás alapjait, melynek azonban gazdasági előnyei mellett számos környezetvédelmi, élelmiszerbiztonsági és egészségügyi hatása is van.

A peszticidek, ismertebb néven növényvédő szerek, nemcsak gazdasági jelentőséggel bírnak, hanem humán egészségügyi vonatkozásai is vannak. A kultúrnövények védelmén túl élősködők elleni védekezésre, mikrobák, ízeltlábúak és férgek által okozott vagy terjesztett betegségek visszaszorítására egyaránt alkalmazhatók. Előnyeik mellett azonban számos környezetkárosító hatásuk is ismert, fokozzák a talajeróziót, szennyezik a talaj- és felszíni vizeket, illetve az emberi szervezetbe bekerülve egészségügyi kockázatot jelentenek (mutagén-, teratogén-, karcinogén hatások, immunszuppresszió, allergia), ezért a növényvédő szerek vizsgálatára irányuló ökotoxikológiai kutatások elengedhetetlenek.¹

Nem csak az alapvegyületek, hanem azok környezeti hatásokra bekövetkező átalakulási folyamatai során keletkező bomlástermékei is jelentős fiziológiai hatásokat válthatnak ki. Ezen részletek vizsgálatára a korábbi kutatások kevésbé terjedtek ki, így az oxidációs átalakulások tanulmányozása új ismeretekkel gazdagíthatja a témakörben rendelkezésre álló tudásanyagot.

1. Agrokemikáliák, és a legfőbb növényvédelmi technikák

1.1. Peszticidek

A **peszticid** olyan vegyület, kémiai anyag vagy kémiai anyagok elegye, melyek alkalmazásának célja a kultúrnövények egészségének a védelme (mikroba, gomba, rovar, gyomnövények ellen), amely eredményeként a terméshozam növelhető. Ez a kártevő élőlények elriasztásával, távoltartásával, elpusztításával, bizonyos életfolyamataik gátlásával (idegrendszer, keringési rendszer, anyagcsere, szaporodás) lehetséges.² A növénytermesztés során a termés mennyiségét és minőségét különböző kártevők csökkenthetik, melyek lehetnek növények (gyomok), állatok (rovarok) és gombák. Ezek alapján sorolhatók az erre a célra speciálisan kialakított vegyületek az alábbi csoportokba: herbicid, inszekticid, fungicid stb. A növényvédő szerek azonban nemcsak a kártevőkre (gyomok, rovarok) hatnak, hanem a kultúrnövényekre, a hasznos rovarokra, halakra és madarakra is. Rajtuk keresztül pedig a táplálékláncon végighaladva eljutnak ezen szerek és szermaradványok az emberig is. A kijuttatott mennyiség egy része (10-60 %) a kijuttatás helyétől akár 300 m-re is elsodródhat és szennyezheti az ott lévő területeket (erdők, vizes élőhelyek, települések). A célszervezeteken kívül a növényvédő szerek egyéb biológiai és ökológiai rendszerekbe bejutva fejthetik ki káros hatásukat, melyek környezeti és egészségügyi kockázatot jelentenek³, továbbá a felszíni és felszín alatti vízkészletekbe bekerülve elszennyezhetik azokat. A peszticidek szakszerűtlen, esetleg hosszantartó alkalmazása környezetterhelő hatású, ezekben az esetekben a szennyezett víz tisztítása igen nagy költséggel jár.

1.2. Műtrágyák

A mezőgazdálkodásban a növényvédelmen kívül a talaj tápanyagpótlása is fontos, melyet nagyipari mezőgazdasági termelés során műtrágyák alkalmazásával valósítanak meg. A termőföldek fokozott igénybevétele miatt a tápanyag tartalmuk csökken, amely megfelelő pótlás hiányában a termőföld részleges vagy teljes kimerüléséhez is vezethet.⁴ A műtrágya használat hátránya lehet, hogy ha több kerül az adott területre, mint amit az ott termelt növények igényelnek, előnytelen folyamatokat indíthatnak el, például a növények által fel nem vett makroelemek (pl.: N, K, Ca, Mg) eltolhatják a talaj ionegyensúlyát, amely a flóra pusztulását és a talaj szerkezeti változását (pl.: szikesedés) okozhatják. A peszticidekkel együtt alkalmazott műtrágyák a növényvédő szerek szorpciós képességét csökkenthetik, ezért nagyobb körültekintéssel kell alkalmazni őket, mint a szerves trágyákat.⁵

1.3. Növénytermesztés során felhasznált természetes hatóanyagok

Terméshozam fokozása **növekedésgyorsító-szerek** alkalmazásával is elérhető. Ezek a növényekben normál körülmények között is jelen levő hormonok több életműködés szabályzását végzik: növekedés, a gyökér, szár, levél, virág, termés kialakulása.⁶ Az alkalmazott hormonfajta lehet auxin (hajtások és gyökér növekedés fokozó), gibberellin (szártagok megnyúlását fokozó), citokinin (sejtosztódást serkentő), abszizinsav (termés/levél lehullást elősegítő), etilén (termésérés gyorsító).

1.4. A növényvédelem és a termésnövelés XXI. századi módszerei, génmódosítás

A XXI. század modern mezőgazdaságának egyik új módszere a **GMO (Genetically Modified Organism)** technológia, azaz genetikailag módosított szervezetek alkalmazása a növénytermesztésben.⁷ A genetikailag módosított növények ellenállóbbak a kártevőkkel szemben, azaz kevesebb mennyiségű, de speciálisabb növényvédő szer felhasználásával termelhetők. A GMO növények környezeti és ökotoxikológiai hatásai még nem ismertek, ezért nagy volumenű előállításuk, illetve emberi fogyasztásuk előtt kiterjedt vizsgálatok elvégzése szükséges.⁸ A genetikailag módosított növények megoldást jelenthetnek a túlnépesedés okozta táplálékhiányra, hiszen az általuk biztosított növelt termés hozam, fokozott vitamintartalom (pl.: egyes rizsfajták esetében), javított olaj-összetétel (pl.: szója) és megváltoztatott keményítőstruktúra (pl.: burgonya fajták) segítségével a bizonyos területeken megjelenő vagy rendszeresen előforduló hiánybetegségek kezelhetők. Hátrányuk, hogy csökkenhet a biodiverzitás a kultúrnövények között, a kártevők rezisztensé válhatnak, csökkenhet az élelmiszer ellátás biztonsága, mivel a genetikailag módosított növények érzékenyebbek lehetnek a környezeti változásokra (pl.: a vízhiány), továbbá ismeretlen átkelesztődések jöhetnek létre.⁹ A génmódosítás etikai problémákat is eredményezhet, a természetben elő nem forduló variációk létrehozása károsíthatja a természetes flórát, ami beláthatatlan következményekkel járhat. Emberekre gyakorolt hatásai még nem teljesen ismertek (pl. allergia, toxicitás), ezért erre a mezőgazdasági ágazatra irányuló kutatások napjainkban igen nagy teret nyertek az élelmiszerbiztonság területén. Jelenleg Európa több országában is törvényileg szabályozott a genetikailag módosított növények mezőgazdasági célú alkalmazása, Magyarországon termesztésük tiltott. Továbbá, a magyar jogszabályok értelmében minden forgalomba kerülő élelmiszeren jelölni kell, amennyiben a gyártás során génmódosított élelmiszer alapanyagot használtak fel.¹⁰

2. Peszticidek osztályozása

A peszticidek hatóanyagait több szempont figyelembe vétele szerint rendezik csoportokba, például az UNITAR, a Kagan, a Reigart és Roberts- féle javaslatok általánosan elfogadottak. A leggyakoribb a hatásmechanizmus, a kémiai szerkezet, a célcsoport, az oldhatóság, a perzisztencia alapján történő besorolás.¹¹

Hatásmechanizmus szerint a növényvédő szer lehet:

- **anyagcsereblokkoló** (szerves klór-vegyületek, nehézfémek)
- **idegrendszerkárosító** (szerves foszfátok, karbamátok)
- **fotoszintetikus elektrontranszport-gátló** (tirazinok, tiokarbamátok)
- **véralvadásgátló** (kumarin származékok)
- **fulladást okozó ill. légzésgátló** (nitrofenol származékok, ásványi olajok)
- **kitinszintézisgátló** (benzoilkarbamidok, triflumuron, teflubenzuron)

Vegyületcsoportok és nemzetközi rövidítésük:

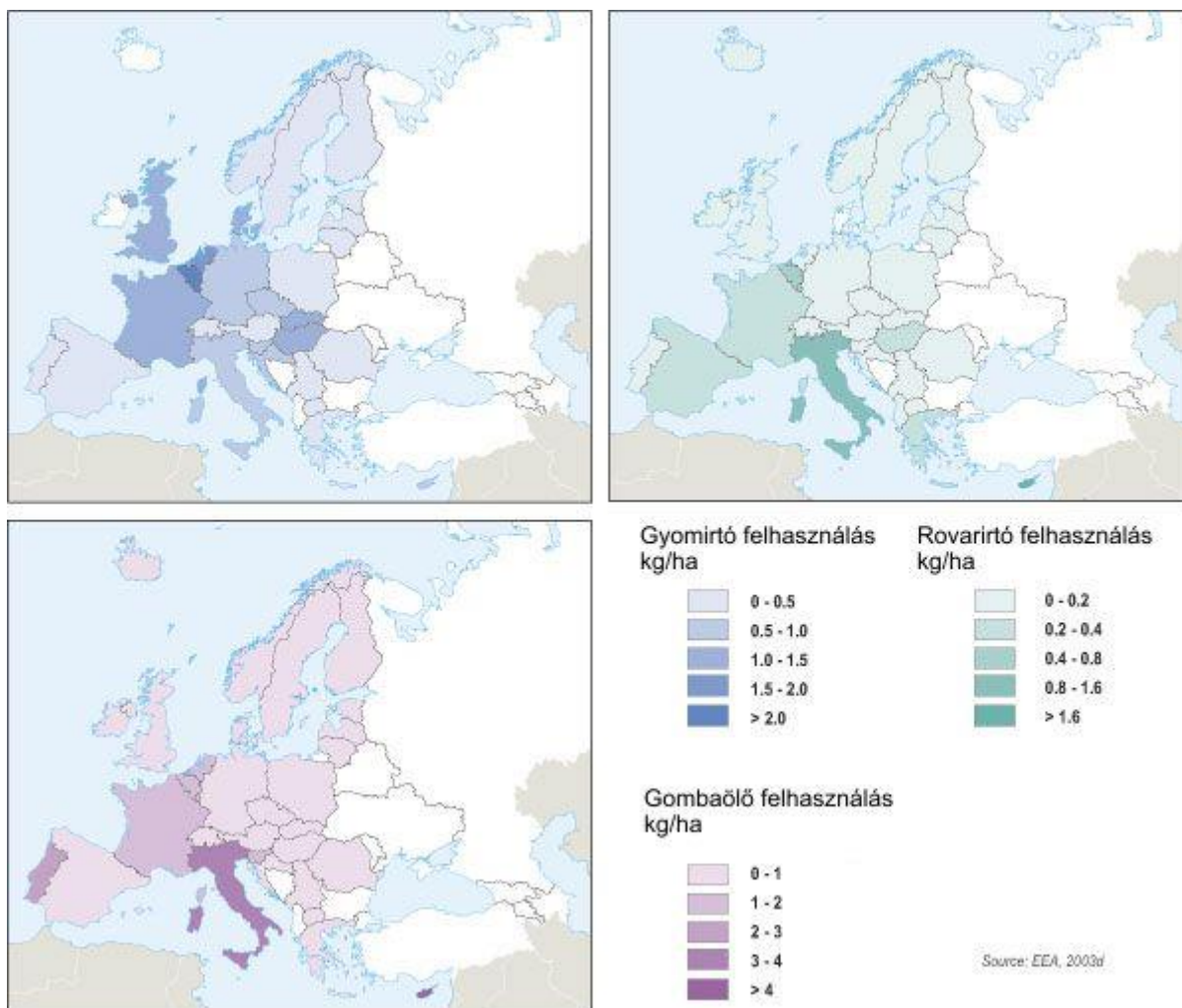
- | | |
|---------------------------------|------------------------------------|
| • arzén-vegyületek (AS) | • szerves foszfátok (OP) |
| • bipyridílium származékok (BP) | • szerves ón-vegyületek (OT) |
| • karbamátok (C) | • fenoxi-ecetsav származékok (PAA) |
| • kumarin származékok (CO) | • pirazolok (PZ) |
| • réz-vegyületek (CU) | • piretroidok (PY) |
| • higany-vegyületek (HG) | • triazin származékok (T) |
| • nitrofenol származékok (NP) | • tiokarbamátok (TC) |
| • szerves klór-vegyületek (OC) | |

Célcsoportok és nemzetközi rövidítésük:

- | | |
|--|--|
| • aficid (levéltetű irtó) = AP | • larvicidek (lárvaölőszerek) = L |
| • akaricidek (atkaölők) = AC | • miticidek (atkaölőszerek) = (MT) |
| • baktericidek (fertőtlenítők) = B | • molluscicidek (puhatestűirtók) = M |
| • fungicidek (gombaölőszerek) = F | • rodenticidek (rágcsálóirtók) = R |
| • herbicidek (gyomirtók) = H | • nematocidek (féregirtók) = N |
| • inszekticidek (rovarölőszerek) = I | |

3. Európa és Magyarország peszticid felhasználásának bemutatása

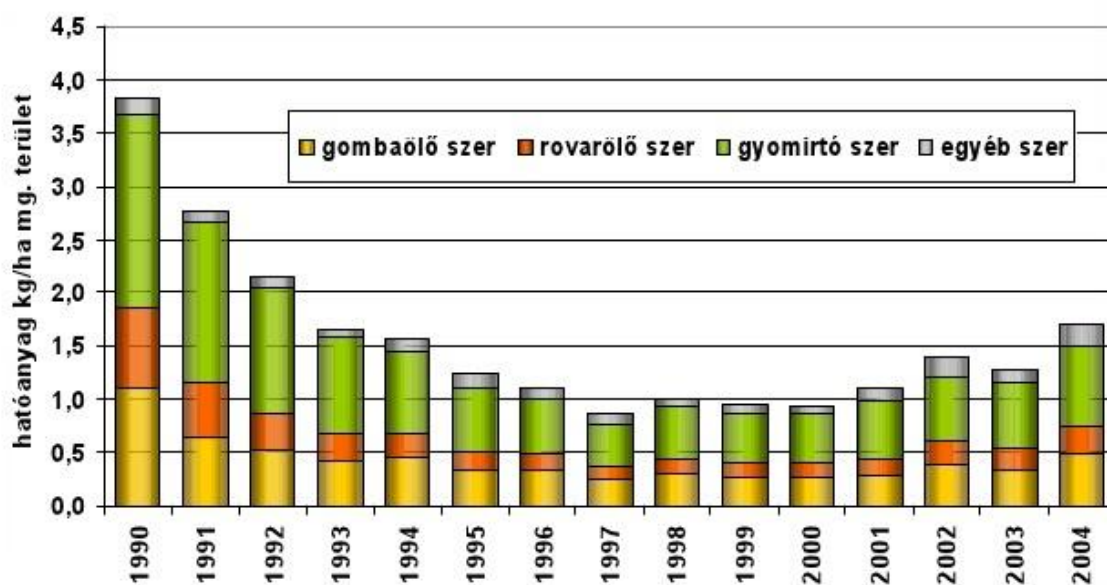
Magyarországon a 90-es évek elején drasztikusan visszaesett a peszticidek felhasználása (7 kg/ha-ról 1,4 kg/ha-ra). Ennek következtében megváltozott a mezőgazdaság struktúrája és kisebb gazdaságok jöttek létre, melyek a költséghatékony termelésre törekedtek, azonban a vegyszeres növényvédelmet ismerő szakemberek hiányában a magyar mezőgazdálkodásra a helytelen peszticid használat lett jellemző.¹² Hazánk a 2004-es Európai Unióhoz való csatlakozást követően az uniós növényvédő szerekre vonatkozó szabályozásait vette át, melyeknek célja az emberi egészség és a környezet védelme.¹³



1. ábra: Európa peszticid felhasználása

Az Európai Unió területén 2010-ben 3766 készítmény volt forgalomban (1. ábra), ebből 868 újonnan került regisztrálása a REACH rendszer által, viszont 792 növényvédő szer nem kapott használati engedélyt, melynek kiadásakor elsősorban ökotoxikológiai és környezeti hatásokat, következményeket vizsgálnak.¹⁴

Magyarországon jelenleg tizenkét hatóanyag használata tiltott (2,4,5-T, Aldrin, Arzén, DDT, Dieldrin, Dinoszeb, Dinoszeb-acetát, Hexaklorobenzén, Hexaklorociklohexán, Kaptafol, Klorobenzilát, Monokrotofosz) – ezek között három rákkeltő hatású található. A tiltott szereken kívül bizonyos szerek felhasználása korlátozott (Alaklór, Metil-paration, Poliklórozott terfenilek) vagy szigorúan korlátozott (Nikotin, Paraquat diklorid). Hazánkban a peszticidek használatát további szabályozás alá vetik oly módon, hogy meghatározzák a célprogram (integrált szántóföldi, tanyás gazdálkodás... stb.) és az ahhoz tartozó növénykultúra csoport (kalászosok, kukorica, ipari növények, zöldségfélék, gyümölcs félék, egyéb növények... stb.) szerint milyen növényvédő szer hatóanyagok használhatók a termőföldön (2. ábra).¹⁵



2. ábra. Magyarország peszticid felhasználása (Környezet statisztikai évkönyv – 2005)

4. Élelmiszerbiztonság

Az Európai Unióban az élelmiszerek biztonsága elsőrendű prioritást élvez, továbbá fogyasztók is elvárják, hogy az élelmiszerek ne tartalmazzanak egészségükre káros anyagokat, így peszticideket sem. Az élelmiszerbiztonság egy feltételrendszert jelent, melynek, ha minden pontja teljesül, akkor az élelmiszer nem ártalmas az egészségre és az életminőségre, nem okoz kárt a fogyasztó egészségében. A termelőknek és a folyamatot ellenőrző hatóságoknak (Magyarországon a NÉBIH hatásköre) a feladata, hogy garantálják a lakossághoz kerülő élelmiszerek biztonságát, megfelelő minőségét és tápértékét, melyeknek megfelelő az élvezeti értéke. Az EU élelmiszerbiztonsági politikájának alapja „a termőföldtől

az asztalig” minden folyamatot lefedő ellenőrzés (HACCP, RASFF, REACH), amely magában foglalja az ellátási lánc teljes skáláját.¹⁶

Az Európai Unióban forgalomba kerülő élelmiszerekre számos szabály vonatkozik. Általános szabványok érvényesek az adalékanyagokra, ízesítőkre, szennyező anyagokra (növényvédő szermaradékok), címkézésre, tápértékre, higiéniára, ellenőrzésre és az élelmiszerekkel érintkező anyagokra. Az élelmiszer előállításban és forgalmazásban fontos szerepet játszanak kémiai anyagok, mivel az élelmiszer-adalékanyagok meghosszabbítják eltarthatóságukat, a szín és aromaanyagok vonzóbbá teszik a termékeket. Ezek mellett számos szennyezőanyag (pesticidek, állatgyógyászati készítmények, antibiotikumok, gyártás során az élelmiszerrel vagy a gyártóeszközökkel érintkező anyagok, pl.: fertőtlenítő szerek) lehet jelen az élelmiszerekben. Ezen komponensek élelmiszerekben előforduló megengedett maximális mennyiségét (*1. táblázat*) jogszabályokban foglalt határértékekben határozzák meg élelmiszercsoporttól (zöldségek, gyümölcsök, állati eredetű termékek, stb...), alcsoporttól (bogyósok, csonthéjasok, hüvelyesek, belsőségek, tejtermékek...stb.), forgalomba hozatali formától (friss-, fagyasztott-, szárított-, konzerv termékek) függően, továbbá a fogyasztók oldaláról megközelítve például korcsoport szerinti csoportosítás is létezik (csecsemők, idősek).¹⁷

1. táblázat. Pesttícid maradákokra vonatkozó határértékek (mg/kg)

Név	Gyümölcsök	Zöldségek	Gabonafélék	Kávé, tea	Fűszerek	Cukortermő növények	Húsfélék	Állati eredetű termékek
2,4,5-T	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	-	-
Acetoklór	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Alaklór	0,05	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,01	0,01
Aldrin	0,01	0,01	0,01	0,02	0,1	0,01	0,2	0,006
Atrazin	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1	0,05	-	-
DDT	0,05	0,05	0,5	0,5	1	0,05	1	0,05
Dieldrin	0,01	0,01	0,01	0,02	0,1	0,01	0,2	0,006
Dinoszeb	0,05	0,05	0,01	0,1	0,1	0,05	0,01	0,01
EPTC	0,01	0,01	0,01	0,05	0,05	0,01	0,02	0,02
HCB	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,2	0,01
HCH	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	-	-
Kaptafol	0,02	0,02	0,05	0,1	0,1	0,02	0,01	0,01

5. Peszticidek sorsa a környezetben (biológiai átalakulás és fizikai eltávolítás)

A peszticidek alkalmazásuk során szennyezhetik az atmoszférát, litoszférát, hidroszférát és bioszférát. Kijuttatásukat követően a legtöbb esetben a talaj az első közeg ahol stabilitásuktól függően hosszabb-rövidebb ideig tartózkodnak, és itt fejtik ki elsődleges hatásaikat. A célcsoportra való hatást (gyomok, kártevők elpusztítása) követően jelentkező másodlagos hatásokkal is számolni kell. Nemcsak környezetszennyező hatásait sorolhatjuk ide (pl.: ivóvíz bázisok minőségi romlása), hanem a kémiai komponensek, szermaradványok flóra és fauna általi feldúsulását, és így egyes élőlények egészségi állapotának romlását, akár pusztulásuk bekövetkezését is. A szermaradványok létezése mellett igen nagy jelentőséggel bírnak azon átalakulási folyamatok, amelyek a környezetben számos tényező hatására végbemennek, és az alapvegyülettől eltérő anyagok keletkezéséhez vezetnek. Mivel ezen folyamatok értelmezésére vonatkozó tudásanyag igen hiányos, nagy igény mutatkozik a bomlás körülményeinek tisztázására. Az alábbiakban három fő típust jellemezzük röviden.

5.1. Peszticidek biológiai lebomlása

Biológiai átalakulás során bizonyos baktériumok (*Bacillus cereus*, *Bacillus coagulans*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Enterobacter aerogenes*) képesek a növényvédő szereket lebontani, hogy azokat szén-, nitrogén- vagy foszfor-forrásként felhasználják, továbbá talajlakó állatok (pl.: földigiliszta), alga és növényfajok is képesek felvenni, biológiailag bontani ezeket a szereket. A talaj peszticidtartalma így csökkenthetővé válik, viszont ezen eljárások igen költségesek és időigényesek. A növények általi kivonásnak további hátránya, hogy a növényvédő szereket akkumulált növényeket később már nem lehet visszaforgatni a talajba és takarmányozási célra sem alkalmasak. Ezeket a növényeket veszélyes hulladékoknak megfelelő módon ártalmatlanítani kell.¹⁸

5.2. Peszticidek eltávolítása fizikai módszerekkel

Növényvédő szerek eltávolítása fizikai módszerekkel felszíni és talajvizekből felületaktív anyagokon történő megkötéssel (aktív szén, zeolit) lehetséges. Talajok esetében a szennyezett réteget helyben ('*in-situ*') kell kármentesíteni (forró vizes/gőzös talajmosás) vagy el kell távolítani ('*ex-situ*') és megfelelő módszerekkel tisztítani (talajmosás, termikus lebontás). Ha a tisztítás nem lehetséges, akkor a szennyezett talajt veszélyes hulladéklerakóban kell elhelyezni¹⁹, az eltávolított talajt minden esetben pótolni kell. Ezek az

eljárások szintén költségesek és csak korlátozott területen illetve talajtérfogat esetén alkalmazhatóak.

5.3. Peszticidek kémiai lebontása

A leggyakrabban használt módszerek az oxidáció (O_3 , H_2O_2 , H_2O_2/O_3), fotokémiai degradáció (UV) és ezek kombinációja a fotokatalizált oxidáció (UV/ O_3 , UV/ H_2O_2). A peszticidek kémiai úton történő lebontása során a fizikai eljárásoknál jóval hatékonyabb és költségkímélőbb módon távolíthatók el a környezetből.

6. Célkitűzések

Vizsgálataink középpontjában különböző kémiai szerkezetű növényvédő szerek oxidációs stabilitásának vizsgálata áll. Kutatásaink során célunk annak megállapítása, hogy különböző szerkezetű peszticidek ellenállnak-e az őket ért oxidációs hatásoknak, valamint oxidációs körülmények hatására milyen mértékű bomlásuk következik be. Az oxidációs eljárások nagy nehézségekbe ütköznek megfelelő környezeti viszonyokat modellező rendszerek hiányában. Mi erre a célra a Fenton-reakciót alkalmaztuk, illetve fejlesztettük tovább és adaptáltuk a vizsgálati rendszerünkbe, mivel ez a viszonylag enyhe oxidációs eljárás módot ad az átalakulás részlépéseinek értelmezésére is. Amennyiben oxidációs bomlás végbemegy, célunk a bomlástermékek azonosítása, keletkezésük során arányaik megállapítása. Az azonosított bomlástermékek alapján feltételezett bomlási mechanizmusra teszünk javaslatot.

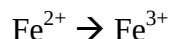
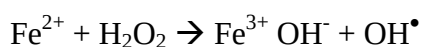
II. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

1. Peszticidek oxidációs lebomlásának típusai

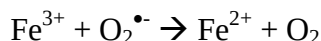
1.1. Hidrogén-peroxiddal történő oxidáció

A hidrogén-peroxid önmagában is erős oxidálószer, esetenként redukálószer ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$ – redox potenciál: 1,8 V), viszont akkor a leghatékonyabb, ha katalizátorral együtt alkalmazzák. A katalízis végrehajtható UV fény vagy fémek alkalmazásával. Amennyiben a katalizátor Fe(II), a hidrogén-peroxiddal történő oxidációt végrehajtó elegyet Fenton-reagensnek nevezzük. A reakcióban a hidrogén-peroxid Fe(II) katalizátorral elősegített bomlását megfelelő hullámhosszúságú fény alkalmazása tovább fokozza. A reakció leállítható a Fe(II) oldatból történő leválasztásával, ami lúgos pH-n történő hidrolízist jelenthet, továbbá EDTA-val történő kelátképzéssel, illetve a hidrogén-peroxid enzimes elbontásával (pl.: kataláz), vagy acetanilid felhasználásával. A hidrogén-peroxid és Fe(II) közötti reakciót az alább feltüntetett folyamat jellemzi (3. ábra):

Főreakció:



Gyökreakciók:



3. ábra: A Fenton-reakció fontosabb lépései.

A hidrogén-peroxid bomlása során hidroxil ($\text{OH}^\bullet$) szabad gyökök keletkeznek, amelyek reakcióképes komponensek, más vegyületekkel kölcsönhatásba lépve olyan bomlástermékek keletkezéséhez járulnak hozzá, melyek szerkezete hasonlatos lehet a peszticid alkalmazása során a környezetben természetes körülmények között (a levegő

molekuláris oxigénje és természetes napfény jelenlétében) végbemenő bomlási folyamatokhoz. UV fénnyel kombinálva egy erélyes oxidációs eljárás alkalmazására nyílik lehetőség, melyet foto-Fenton-reakciónak nevezünk.²⁰ Kísérleteink elvégzéséhez ezt az oxidációs módszert választottuk, mivel ez áll a legközelebb a természetben megtalálható oxidációs körülményekhez.

1.3. Ózonizáció

Az ózon az egyik legerélyesebb oxidáló hatású, gázhalmazállapotú anyag. Direkt oxidációra és szabadgyökös reakciókra is képes. Előállítását történhet elektrolízissel vagy fotolízissel (~185 nm) oxigénből. Számos területen kerül alkalmazásra, elsősorban fertőtlenítésre, illetve szerves anyagok roncsolására használják. Ez utóbbit két területen, elsősorban a talajvíz alatti szennyezett rétegek, illetve az ún. „vadózus zóna” esetében alkalmazzák. Előnye, hogy lehet *'in situ'* kezelésként alkalmazni olyan talajrétegekben, ahova a folyékony reagensek eljuttatása problémát jelent a talaj szorpciós kapacitása miatt. Az ózon hidrogén-peroxiddal való kombinálása igen radikális oxidáló hatást eredményez.²¹

1.4. Permanganátos oxidáció

A peroxidok és az ózon alkalmazásakor leírtakkal ellentétben a permanganáttal történő oxidáció során nem keletkeznek szabad gyökök. A klórozott alkánok, a szén-szén kettőskötést, az aldehid- és hidroxil-csoportot tartalmazó szerves vegyületek jól oxidálhatók permanganátos eljárással. Reakciója közben nincs hőtermelés, bármilyen pH értéken alkalmazható. A permanganátok reaktivitásakevésbé érinti a mikropillárisokban élő talaj-mikroorganizmusokat. A kezelést követően a mikroflóra spontán visszaáll.²²

1.5. Fotokémiai degradáció és fotooxidáció

Fotodegradáció, más néven fotolízis a fény- vagy ultraibolya-sugárzás által kiváltott kémiai reakció. A fotolitikus reakciókban gyakran vesznek részt gyökök, mivel az első lépés egy vegyület kémiai kötésének homolitikus bontása. A fotodegradáción belül két folyamatot különítünk el: direkt fotodegradációt és fotokatalizált degradációt. Direkt fotodegradáció 300 nm alatti fény alkalmazásakor jön létre. A Föld felszínét ritkán éri el ilyen tartományú fény, ezért ez elhanyagolható. A fotokatalizált degradáció során a folyamatban a fény komponensek

katalitikus hatású tulajdonságokkal rendelkeznek az adott bomlási folyamat lejátszódása során.²³ A peszticidek degradációja ózonnal, hidrogén-peroxiddal vagy Fenton reakcióval kombinálva igen nagy hatékonyságú oxidációs eljárást eredményez. Az erélyes oxidálószerket napjainkban gyakran használják ivóvizek és erősen szennyezett vizek tisztítására. További előnyeik, hogy feleslegük könnyen távozik a rendszerből, kezelés után további szennyezés forrásként nem kell velük számolni.

2. Az alkalmazott módszerek ismertetése

2.1. Spektrofotometria

A spektrofotometria alkalmas híg oldatokban lévő kromofór csoportot tartalmazó vegyületek kvalitatív és kvantitatív meghatározására. A módszer lényege, hogy a különböző anyagok a megfelelő hullámhosszúságú fény komponensek egy részét abszorbeálják, intenzitását csökkentik (5. ábra), ezért az abszorpció hullámhossz szerinti megoszlásából következtethetünk az anyag minőségére, avagy molekulaszervezetére, továbbá az adott hullámhosszúságú fény abszorpciójának a mértéke az adott anyag mennyiségéről ad információt. Az utóbbi arányosságot a Lambert-Beer törvény írja le (4. ábra).

A Lambert-Beer törvény szerint az I_0 a beeső fény intenzitása, I az átengedett fény intenzitása, ε a moláris abszorbancia (az 1 mol/dm^3 koncentrációjú kromofor oldat fényelnyelése, ha $l=1$), l a rétegvastagság (küvetthossz), c a kromofor, illetőleg a mérendő anyag koncentrációja.

A minták meghatározására elsősorban az ultraibolya (UV, 200-400 nm) és a látható fény (VIS, 400-800 nm) tartományban bekövetkezett fényabszorpción alapuló analitikai módszereket alkalmazzák, az infravörös (IR, $> 800 \text{ nm}$) tartomány főleg a molekulaszervezet meghatározásában jelentős.

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

4. ábra: Lambert-Beer törvény

$$I_0 = I_A + I_T + I_R.$$

Abszorpció: $A_T = \frac{I_A}{I_0} = \frac{I_0 - I_T}{I_0} = 1 - T$

Abszorbancia: $A = \lg \frac{I_0}{I_T} = \lg \frac{1}{T}$

Transzmittancia: $T = \frac{I_T}{I_0}$

Reflektancia: $R = \frac{I_R}{I_0}$

5. ábra: Fényabszorpciót befolyásoló tényezők

2.2. Elválasztástechnikai módszerek

A kromatográfia során különböző keverékek elválasztását hajtjuk végre úgy, hogy a mintát egy álló fázison folyamatosan áramló mozgó fázisba juttatjuk és a komponensek elválása a két fázis közötti megoszláson alapul. (2. táblázat). A mozgó fázis minőségétől függően megkülönböztetünk gázkromatográfiát, folyadékkromatográfiát.

2. táblázat: A kromatográfiás módszerek felosztása halmazállapot szerint

Mozgófázis Állófázis	Gáz	Folyadék
Szilárd	GSC	Normál fázisú (NP) Fordított fázisú (RP) Ioncserélő (IEX) Molekula-méret (SEC-GPC) Hidrofób kölcsönhatású (HIC) Egyéb zárvány fém komplex
Folyadék	GLC	Megoszlásos folyadékkromatográfia

A gázkromatográfia illékony vagy illékonnyá tehető (származékképzés), míg a folyadékkromatográfia folyadékban oldódó anyagok elválasztására, mennyiségi meghatározására alkalmazható. Elsősorban környezeti minták, élelmiszerkomponensek, gyógyszeripari és humánklinikai területen alkalmazhatók ezen módszerek. Kiválóan alkalmasak például növényvédő szerek és maradékainak, élelmiszerek összetevőinek, gyógyszerek összetételének, szénhidrogének és származékainak, kozmetikumok adalékanyagainak és környezetszennyező anyagoknak a meghatározására.

3. Peszticidek lebontására irányuló vizsgálatok rendszerező áttekintése

A 3. táblázat összegzi az utóbbi évtizedek peszticidek bontására, környezetből való eltávolítására vonatkozó fontosabb irodalmak összegzését, melyben a vizsgált növényvédő szer, a kiváltott degradáció típusa, a degradáció mértékét nyomon követő technika (alapvegyület mennyiségi meghatározása kromatográfiásan) és a bomlás során keletkező termékek, amennyiben azonosították ezeket.

3. táblázat: *Eltérő típusú peszticidek oxidációja*

Vizsgált peszticid	Degradáció típusa	Degradáció kiváltása	Vizsgálati technika	Azonosított degradációs termékek	HIV
benszulid kloretofosz diszulfoton metidation metil-paration forát foszmet fosztebupirim temefosz perbufosz	Kémiai	Cl [•]	GC-MSD LC-MS/MS	szulfoxid sxon-szulfoxid dioxon- szulfoxid dioxon-szulfon	24
2,4-D atrazin fenithorion metil-paration	Fotokémiai	UV/TiO ₂ UV/H ₂ O ₂ /Fe(II) UV/O ₃	GC/MS LC/MS	Megfigyelhető volt a peszticidek degradációja	20
	Kémiai	O ₃			
laition metasystox sevnol ultracid	Fotokémiai	Foto-fenton	HPLC	80 %-os mineralizáció volt megfigyelhető	25
	Biológiai	Bakteriális			

azinfosz-metol klórpirifosz diklórfention dimetoát paration foszmet terbufosz tribufosz	Biológiai	Bakteriális	CAC	-	26
deltametrin lambda-cihalotrin triadimenol	Kémiai Fotokémiai Biológiai	O ₃ UV/O ₃ Bakteriális	HPLC	Megfigyelhető volt a peszticidek degradációja	27
petróleum származékok	Kémiai	Fenton-reagens	GC	54-97 %-os hatékonyságú	28
atrazin	Kémiai	Fenton-reagens	-	-	29
bromoxinil trifluralin	Kémiai	O ₃ /H ₂ O ₂	HPLC Ion Trap-MS	A hatékonysága kisebb volt, mint 50 %	30
17 α -etinilösztadiol 17 β -ösztadiol karbamazepin cianazin DEA DIA ösztrol ösztrolon gemfibrozil levonorgesztrel Medroxyprogesteron Naproxen noretindron progeszteron trimethoprim	Kémiai	O ₃	LC MS/MS	A peszticidek 65 %-nál kisebb oxidációs képesség volt megfigyelhető, amíg a hormonoknál 80 %	31
karbaril dimetoát metidation oxidemeton-metil sevnl	Kémiai Biológiai	Foto-Fenton Bakteriális	OD Spektrométer HPLC	A biológiai degradáció 80 %-os hatékonyságú, míg a kémiai, 60 %-nál kisebb volt.	32

A bomlás mértéke eltérő lehet, függ a vizsgált peszticid kémiai szerkezetétől, a kiváltott degradáció típusától és annak módjától. A bomlás mértékének megállapítása az alapvegyület mennyiségi meghatározásával történik, amely kromatográfiásan valósítható meg. Erre leggyakrabban gázkromatográfiás (GC) és folyadékkromatográfiás (HPLC, UPLC) vizsgálatot alkalmaznak.

Az irodalmi előzmények alapján, melyben a feuron, diuron és EPTC oxidációját tanulmányoztuk (4. táblázat) és azt a következtetést vontuk le, hogy az említett növényvédő szer hatóanyagok közül a feuron és diuron csekély mértékben oxidálhatóak hidroxid gyök segítségével. Ennek oka, hogy ezek a hatóanyagok a karbamid származékok csoportjába tartoznak. Az ebbe a csoportba tartozó peszticidek rendelkeznek egy karbamid és fenil csoporttal, melyek között külön-külön és együtt is jelentős kötési energia van, amit a hidroxid gyök nem képes felszakítani, csak az oldalláncként jelenlevő klorid-, metil és etil csoportokat képes lehasítani. Viszont az EPTC és a hozzá hasonló molinát, melyek a tiokarbamátok közé tartoznak, hajlandóságot mutattak hidroxid gyökkel való reakcióra.

4. táblázat. Fenuron, Diuron és EPTC degradációjának és azok vizsgálati körülményeinek összesítése

Vizsgált peszticid	Degradáció típusa	Degradáció kiváltása	Vizsgálati technika	Azonosított degradációs termékek	Ref.
atrazin fenuron paraklórbenzo esav	Kémiai	• Fe(III)/H₂O₂ • Fe(III) NTA/H₂O₂ • Fe(II)/O₂ • Fe(II) NTA/O₂ • Fe(II)/H₂O₂ • Fe(II) NTA/H₂O₂	HPLC	(Fe II / H ₂ O ₂ és Fe III / H ₂ O ₂) Nem volt hatékony A többinél megfigyelhet ő volt degradáció	33
atrazin karbendazim fenuron	Kémiai	O ₃ ^{•-} OH ^{•-}	HPLC/UV	7,2 pH-nál nem hatékony	34
diuron fenuron monuron	Elektro- kémiai	OH ^{•-}	HPLC LC-MS	Az aromás gyűrűn található kloridok szubsztituáló dnak-	35
2,4- dinitrotoloul 2,6- dinitrotoloul diuron prometon EPTC	Kémiai	O₃/H₂O₂ → pH= 2; T = 22 °C UV/O₃ → pH= 2; T = 22 °C UV/H₂O₂ → pH= 7,2; T = 22 °C	HPLC-UV	Diuronnál alacsony oxidációs képességet mutatott, viszont az EPTC	36

linuron molinát benzol RDX				oxidációra képes	
-------------------------------------	--	--	--	---------------------	--

Az irodalmi előzmények alapján elmondható (5. táblázat), hogy a Fenton-reakció savas környezetben (pH 3-5), 20-40 °C hőmérsékleten működik a leghatékonyabban. A reakcióhoz szükséges savas pH esetén a Fe(III) formává oxidálódott Fe(II) folyamatosan visszaalakul, így a katalízis állandó és addig tart, amíg a hidrogén-peroxid el nem fogy. A reakcióelegy lúgosításával a reakció teljesen leállítható, ami kicsapja az oldatban jelenlevő Fe(II) ionokat, melyek hiánya leállítja a hidrogén-peroxid katalitikus bontását. Továbbá érdemes megemlíteni, hogy a reakcióelegy temperálása is szükséges, mert a 40 °C fölé emelkedett reakcióelegy esetén a reakció lelassul, magasabb hőmérsékleten akár le is állhat. A Fe(II) oldott állapotból való eltávolítását kelátképző szerekkel is el lehet érni. Érdemes megemlíteni, hogy a Fenton-reagenssel történő oxidáció nem csak peszticidek, hanem más szennyezők eltávolítására is alkalmas (pl.: hormonok, kőolaj származékok).

5. táblázat: Fenton-reakció kiváltása során alkalmazott vizsgálati körülmények

Szám	C _{Fe(II)}	C _{H₂O₂}	pH	T (°C)	t (min)	Ref.
1.	0,089-0,27 mmol/l	-	2-3	-	30 min	20
2.	0,36 mmol/l	2,9 mmol/l	2,7-2,9	-	45 min	25
3.	0,04 mol/l 0,4 mol/l	0,4 mol/l 4 mol/l	3	25 +/- 2	-	28
4.	0,03 mmol/l	3 mmol/l	2,5- 2,55	20-25	-	37
5.	0.5 mmol/l	1 mmol/l	3	-	30 min	38
6.	1:5		3-5	20-40	Rövidebb reakciók esetében: 30-60 min Hosszabb reakciók esetében: 10-24 h	39
7.	8,9 mmol/l	970 mmol/l	>4	-	-	40
8.	0,18-0,36 mmol/l	10 mmol/l	2,8-2,9	20-25	28 day	41
9.	0,018 mmol/l	0,15 mmol/l	3	60	30 min	42

10.	0,089-0,45 mmol/l	0,29-0,88 mmol/l	4.6 +/- 3	27 +/- 1	40-120 min	43
-----	----------------------	---------------------	--------------	-------------	------------	----

4. Peszticidek degradációs termékeik azonosítására irányuló vizsgálatok

A kutatásaink során a peszticidek degradációs termékeit GC/MS vizsgálatokkal azonosítottuk. A vizsgálatokhoz négy peszticid modell vegyületet alkalmaztunk: EPTC, molinát, acetoklór, klórpírifosz. A modell vegyületeket Fenton-reakcióban hidrogén-peroxiddal Fe(II) jelenlétében oxidáltuk és a reakcióelegyek összetételét gázkromatográfiás vizsgálattal tanulmányoztuk.

6. táblázat: A peszticidek degradációs termékeik azonosítására irányuló vizsgálatok

Vizsgált peszticid	Degradáció típusa	Degradáció kiváltása	Vizsgálati technika	Megjegyzés	Ref.
atrazin diuron EPTC	Fotokémiai	TiO ₂ /UV	GC-MS	-	44
imazalil prokloráz	-	-	HPLC/ion trap MS LC/TOF- MS	A bomlás kiváltása nem mesterséges úton történt, hanem citrom- és narancsfélékben lett követve a növényvédő szerek bomlása.	45
EPTC butilát molinát vernolát cikloát	Fotokémiai	TiO ₂ /UV	GC/MS	-	46
propanil molinát	Fotokémiai	TiO ₂ /UV	GC/MS	-	47

diazinon metil- paration paration	Kémiai	O ₃	GC/MS	-	48
diklórvosz dimetoát	Fotokémiai	TiO ₂ /UV	GC/MS	-	49
linuron	Fotokémiai	UV/ O ₃	MS	-	50
benszulid kloretoxifosz diszulfoton metidation metil- paration	Kémiai	Cl ⁻	GC/MSD LC- MS/MS	Szulfoxid Oxon szulfoxid Dioxon szulfoxid Dioxon szulfon	24
2,4-D atrazin fenitrothion metil- paration	Fotokémiai	UV/TiO ₂ UV/H ₂ O ₂ /Fe(II) UV/O ₃	GC/MS LC/MS	A hidroxilgyökök megtámadják az aromásgyűrűkön található halogéneket, majd azok lehasításával fenolokat hoznak létre.	20
	Kémiai	O ₃			
quinalphos	Fotokémiai	TiO ₂ /UV	GC/MS	-	51

5. A vizsgált peszticidek tulajdonságainak összefoglalása

7. táblázat: A vizsgált peszticidek tulajdonságainak összesítése

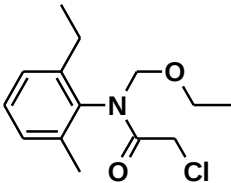
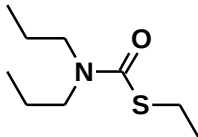
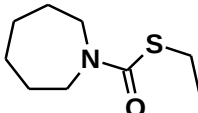
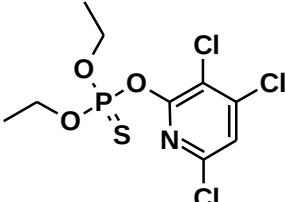
	Acetoklór	EPTC	Molinát	Klórpirifosz
Peszticid típusa	Herbicidek	Herbicidek	Herbicidek	Inszekticidek

Kémiai vegyülettípus	Acetanilid (klóracetanilid) származék	Tiokarbamát származék	Tiokarbamát származék	Organofoszfát
Tudományos elnevezés	2-klór-N-(etoximetil)-N-(2-etil-6-metil-fenil)-acetamid	S-etil-N,N-dipropil-tiokarbamát	S-etil-perhidro-azepin-1-karbotiolát	O,O-dietil-O-(3,5,6-triklór-2-piridil)-tiofoszfát
Összegképlet	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	$C_9H_{19}NOS$	$C_9H_{17}NOS$	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$
Hatás-mechanizmus	Fehérjesszintézis gátló	Fehérjesszintézis gátló	Fehérjesszintézis gátló	Kolinészteráz gátló, hormonmoduláns
Alkalmazott növénykult.	Kukorica, búza, lucerna, bab, kelkáposzta,	Gyümölcsök, burgonya, kukorica.	Széles levelű növények, fűvek, a rizs és egyéb termények	Cukorrépa, szőlő, almatermésűek, napraforgó, kukorica, gabonafélék
Károsító kultúra	Egynyári fűvek, széles levelű gyomok.	Egynyári fűvek, évelő gyomok	Egynyári fűvek, évelő gyomok	Rovarok; bogarak, kétszárnyúak, egyenlő szárnyúak, lepkék
Élő szervezetre gyakorolt hatásai	Bőrirritáló, légútizgató, karcinogén	Erősen szemirritáló, gyengén toxikus.	Erősen szemirritáló, gyengén toxikus	Bőrirritáló, szemirritáló, karcinogén, toxikus
Veszélyeztetett állatok	Vízi élőlények	Vízi élőlények	Vízi élőlények	Vízi élőlényekre
Molekulatömeg	269,5 g/mol	189,32 g/mol	183,3 g/mol	350,59 g/mol

Fizikai megjelenése	Olajosan folyékony (színe halvány borostyánkőző l ibolyáig)	Színtelentől a halvány sárgáig terjedő színű, aromás illatú folyadék	Tiszta folyadék, aromás és fűszeres illat	Aromás illatú fehér kristályok
Oldódik	Alkoholban, benzinben, acetonban, éterben	Vízben, acetonban, etil-alkoholban, kerozinban,	Vízben, acetonban, etanolban, metanolban, xilolban, kerozinban	Benzol, aceton, kloroform, szén-diszulfid, dietil-éter, xilol, metilén-klorid, metanol
Vízoldhatóság	223 mg/L, T=25 °C	375 mg/L, T=25 °C	880 mg/L, T=25 °C	880 mg/L, T=25 °C

6. A vizsgált peszticidek szerkezeti képletei

8. táblázat: A vizsgált peszticidek szerkezeti képletei

Acetoklór	EPTC
	
Molinát	Klórpirifosz
	

III. ANYAG ÉS MÓDSZER

1. Felhasznált vegyszerek, oldatok leírása

1.1. A felhasznált anyagok

A vizsgálatokba bevont négy peszticid az acetoklór, az EPTC, a molinát és a klórpírifosz főbb jellemzőit és szerkezetüket a 7-8. táblázatok tartalmazzák. A Fenton reagens elkészítéséhez kristályvíz tartalmú vas(II)-szulfátot ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) és 30 %-os hidrogén-peroxid oldatot, az oldat megsavanyítására 25 %-os kénsavoldatot, az oxidáció leállítására pedig 1 M koncentrációjú NaOH oldatot használtunk. A vizsgálatokhoz használt peszticideket és a mérésekhez szükséges egyéb vegyszereket a Sigma Aldrich-től szereztük be.

1.2. Az oldatok elkészítésének módszerei

A növényvédő szerek oxidatív közegben történő bomlásának tanulmányozásához 200 ppm koncentrációjú peszticid oldatokat készítettünk acetonitrilben történő oldással, majd ezen törzsoldatokat desztillált vízzel 100 ppm koncentrációra hígítottuk. A 100 ppm koncentrációjú növényvédő szer törzsoldatokból minden esetben 40 ml-t használtunk fel, amihez 1 ml 25 % töménységű kénsav oldatot adtunk a pH=3,5 érték beállításához. Az oldat megsavanyítása után 278 mg kristályvíz tartalmú vas(II)-szulfát ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) és 3,5 ml 30 % koncentrációjú hidrogén-peroxid hozzáadásával elindítottuk a peszticidek oxidációját.

1.3. Mintavételezés

Az első mintát minden esetben a reakció elindításakor vettük, majd 3 órán keresztül fél óránként végeztük a mintavételezést. A reakcióelegyből 2 ml térfogatú mintákat vettük, amelyekhez az oxidáció leállítására 0,5 ml 1 M-os NaOH oldatot adtunk. A reakció leállítását követően a mintákat 5 percre ultrahangos fürdőbe helyeztük, majd 6000 RPM-es fordulaton 5 percig centrifugáltuk. A pH növelés hatására a mintákban kivált $\text{Fe}(\text{OH})_3$ csapadékot 0,45 μm membránszűrőn való szűréssel távolítottuk el, és a csapadékmentes oldatokat GC/MS módszerrel tanulmányoztuk.

2. Az alkalmazott vizsgálati módszerek

2.1. Gázkromatográfia-tömegspetroszkópia

A GC-MS vizsgálatokat GC-GC/MS QP-2010S Shimadzu (Shimadzu, Kyoto, Japán) műszer, HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) kolonna, hélium vivőgáz (1 ml/perc) GC-MS QP-2010S detektor (ionizációs mód: EI (70 eV)) alkalmazásával végeztük, a 10. táblázatban összegzett működési paraméterekkel.

9. táblázat: A GC-MS vizsgálatok működési paramétereinek összesítése

	T_{injektálás}	Kolonna hőmérsékleti adatai	T_{EI}
acetoklór	200 °C	80 °C (3 perc izoterm) 20 °C/perc 280 °C-ig, (6 perc izoterm)	250 °C
EPTC molínát	200 °C	80 °C (3 perc izoterm) 20 °C/perc 280 °C-ig,	250 °C
klórpírifosz	250 °C	150 (3 perc izoterm) 20 °C/perc 290-ig, (6 perc izoterm)	250 °C

2.2. Fotometriás vizsgálatok

A növényvédő szer oldatok UV/VIS tulajdonságait Shimadzu UV-1800 típusú spektrofotométerrel vizsgáltuk. A mérésekhez 1000 ppm koncentrációjú növényvédő szer törzsoldatokat készítettünk acetonitril segítségével, majd két lépésben 10 ppm koncentrációra hígítottunk.

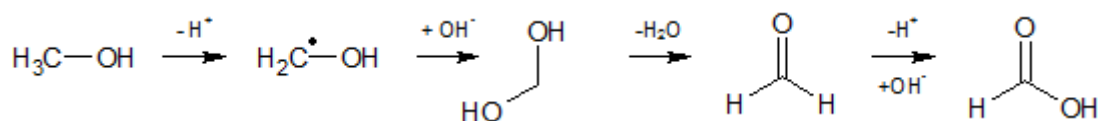
2.3. Fenton-reakció oxidációs potenciáljának meghatározása

A kísérleti munka elkezdése előtt bizonyítanunk kellett, hogy az általunk alkalmazott paraméterekkel a Fenton-reakció elindul-e. Ezt az elkészített oldatok oxidációs potenciáljának mérésével állapítottuk meg. Ehhez Inolab pH 7.40 típusú potenciométert alkalmaztunk, Electrode Sentix ORP elektróda alkalmazásával.

IV. EREDMÉNYEK

1. Fenton-reakció során alkalmazott módszerfejlesztések

A növényvédő szerekkel kapcsolatos vizsgálatok folytatása előtt meg kellett vizsgálni az oxidáció során alkalmazott reakcióelegy tulajdonságait, és fel kellett deríteni azokat a paramétereket, amelyek az oxidáció hatékonyságát növelik. Az előkísérletek során a növényvédő szereket metanol és desztillált víz 1:9 arányú keverékében oldottuk. A reakció elindítása után a reakcióelegy enyhe pezsgése és melegedése volt megfigyelhető. Továbbá a hidrogén-peroxid koncentrációjának növelésével a leállítására használt nátrium-hidroxid oldatból is egyre nagyobb mennyiséget kellett használni. Ennek az oka az volt, hogy az oldószerként használt metanolt a hidrogén-peroxid oxidálta (6. ábra) hangyasav képződése mellett. Az oldószer oxidációjának elkerülése érdekében a növényvédő szerek beoldására a továbbiakban az acetonitrilt használtuk.



6. ábra: A metanol oxidációja

A reakcióban résztvevő hidrogén-peroxid fölös mennyiségét keményítő próbával a reakcióelegyből vett mintákon folyamatosan ellenőriztük. A tesztek során a keményítő próba a reakcióelegyből vett minták esetén több nap elteltével is kék színt adott, azaz a peroxid jelen volt a rendszerünkben.

1.1. A Fenton-reakció működését igazoló vizsgálatok

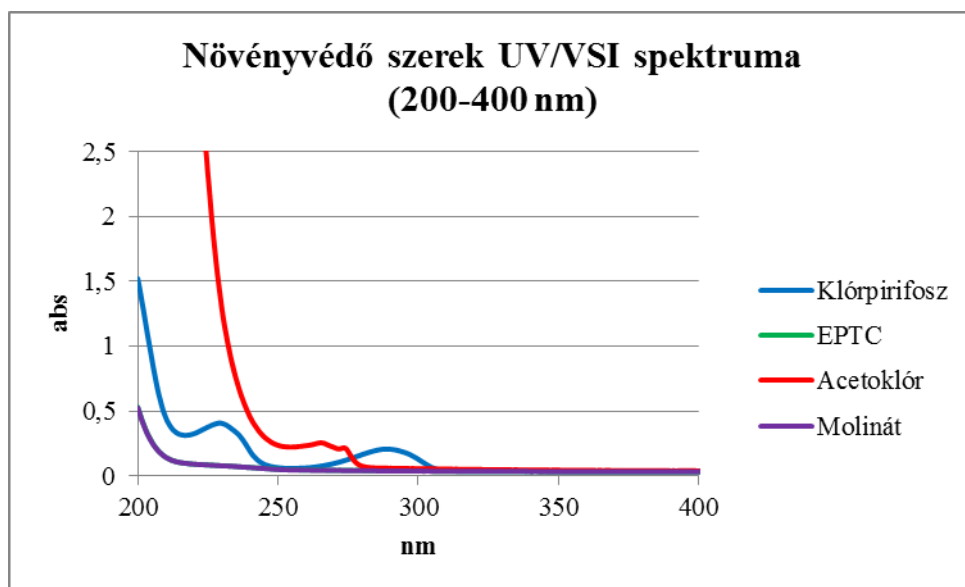
A rendszer oxidációs potenciáljának mérését minden esetben az oldószer (desztillált víz), majd a komponensek ($\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{SO}_4$; H_2O_2) meghatározott sorrendben történő hozzáadagolása után mértük. A táblázatban látható, hogy a Fe(II) hozzáadása csekély mértékben emelte a rendszer redoxpotenciálját, amit a H_2O_2 tovább növelt. Az oldatok

oxidációs potenciálját három órán keresztül óránként mértük. Az eredményekből jól látható, hogy a rendszer ORP-je nem csökken.

10. táblázat: Fenton-reakció során alkalmazott oxidációs rendszerek oxidációs potenciálja

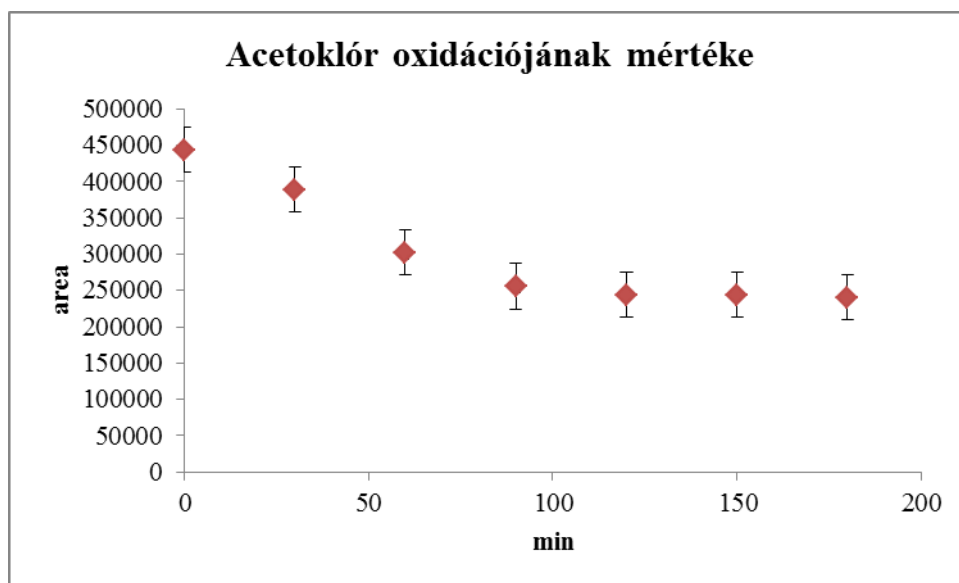
Szám	E_{ORP} [mV] (H_2O)	E_{ORP} [mV] ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ Fe(II))	E_{ORP} [mV] ($\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ Fe(II) + H_2O_2)	Megjegyzés
1.	251	295	605	Az oldatok oxidációs potenciálja 3 óra múlva sem csökkent.
2.	239	302	608	
3.	250	305	599	

2. A növényvédő szerek beoldódását igazoló fotometriás mérések eredményei



8. ábra: A vizsgálatokba bevont négy növényvédő szer fényelnyelését ábrázoló diagram

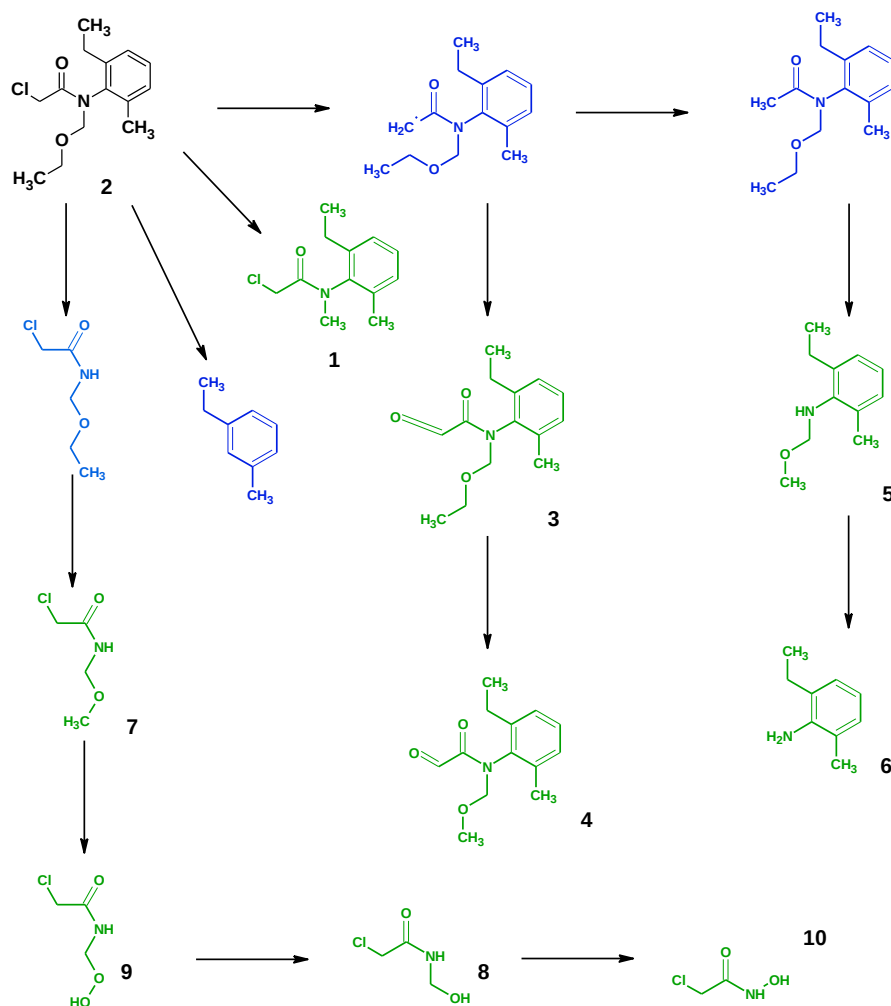
3. Az acetoklór Fenton-reakció által kiváltott bomlásának mértéke



9. ábra: Acetoklór oxidációjának mértéke Fenton-reakcióval

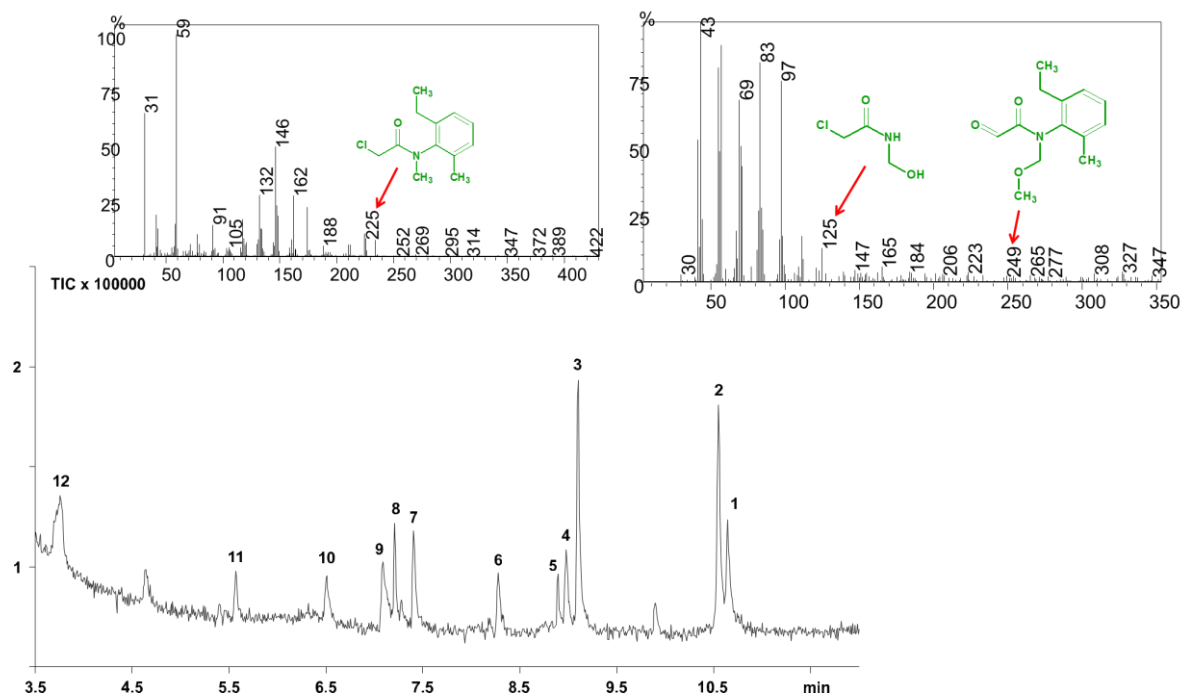
A 9. ábrán az acetoklór oxidációjához tartozó eredmények láthatók. Az acetoklór mennyisége 278 mg vas(II)-szulfát ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) és 3,5 ml 30 % koncentrációjú hidrogén-peroxid jelenlétében 3 órát követően 64,33%-kal csökkent. A rendszer redoxpotenciálja 605 mV volt. Az irodalomban közölt vizsgálatok besugárzással és mikrobiológiai bontással történt eredményeket tartalmaznak, az acetoklór oxidációval szembeni viselkedését nem tanulmányozták.^{52, 53}

3.1. Az acetoklór Fenton-reakció által kiváltott bomlásának javasolt átalakulási sémája



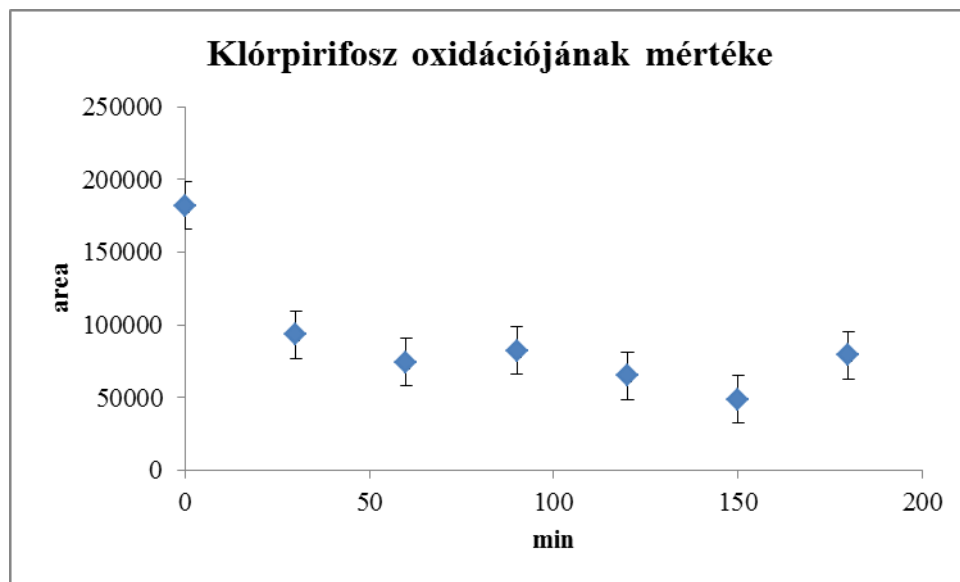
10. ábra: Az acetoklór Fenton-reakció által kiváltott bomlásának a javasolt mechanizmusa (kiindulási anyag fekete, kékek a feltételezett szerkezetek, zöldek a tömegspektrumban kimutatott bomlástermékek)

Az acetoklór bontása során a klór atom lehasadásával létrejövő gyök átrendeződésével diketon származék alakul ki (3), amely metil csoport veszteséggel alakul tovább (4). A kialakuló gyök stabilizációja hidrogén felvétellel is végbe mehet, amely acetyl csoport veszteségével alakul tovább (5), majd dialkil-anilin származék képződik (6). Az aromás csoport veszteséggel kialakuló termékek továbbalakulása során végig amid származékok képződése tapasztalható (7, 8, 9, 10), ugyanakkor aromás dialkil származékok megjelenése is feltételezhető.



12. ábra: Az acetoklór kromatogramja 3 órás Fenton-reakcióval történő oxidációt követően és a keletkező főbb termék tömegspektruma

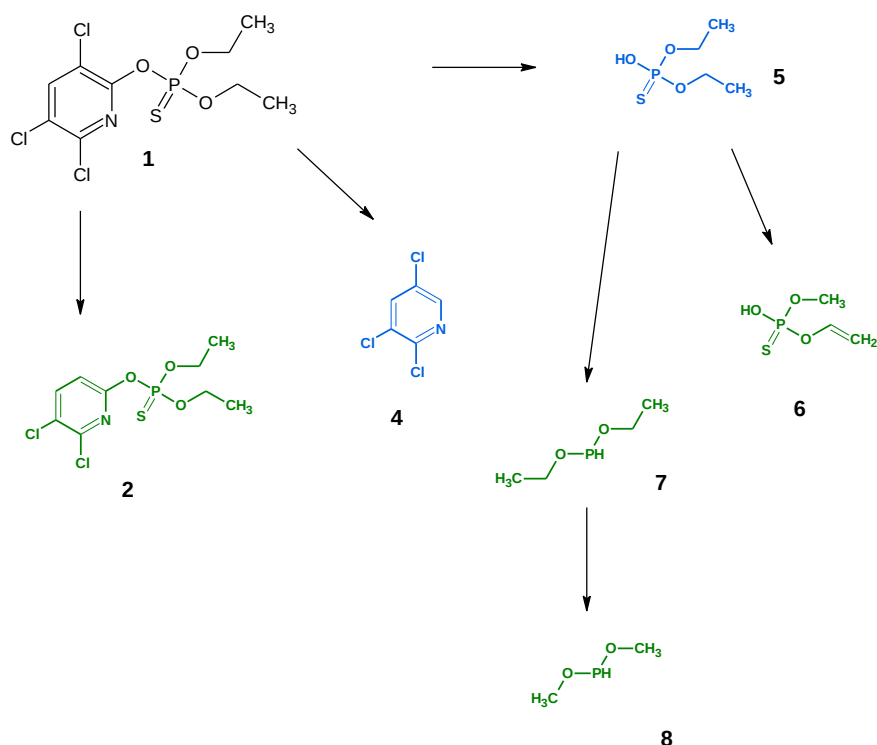
4. A klórpírifosz Fenton-reakcióval által kiváltott bomlásának mértéke



13. ábra: Klórpírifosz oxidációja Fenton-reakcióval

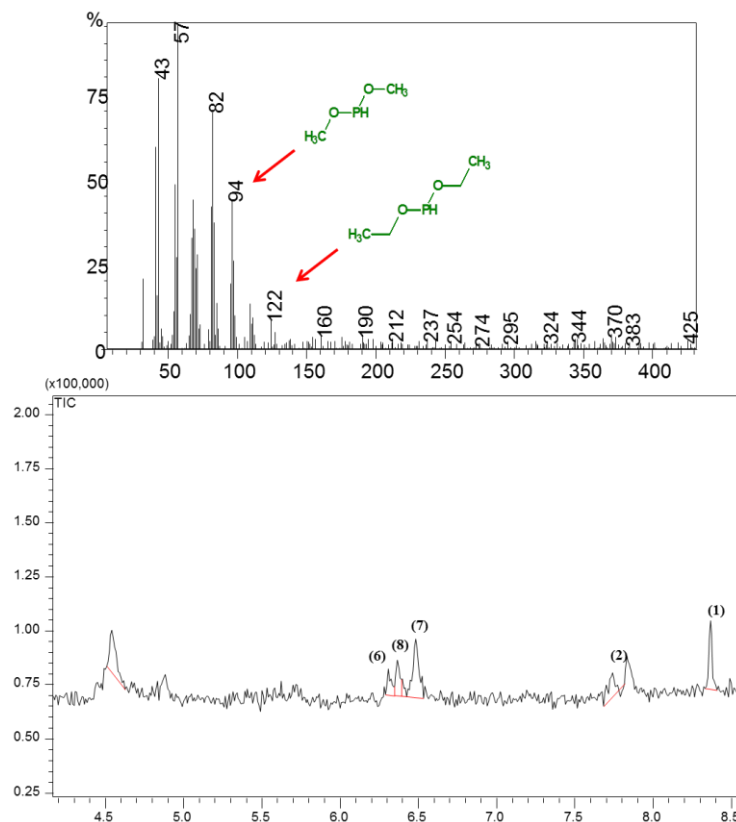
Az 13. ábrán a klórpirifosz oxidációjához tartozó eredmények láthatók. A klórpirifosz mennyisége 278 mg vas(II)-szulfát ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) és 3,5 ml 30 % koncentrációjú hidrogén-peroxid jelenlétében 3 órát követően 56,5%-kal csökkent. A rendszer oxidációs potenciálja 605 mV volt.

4.1. A klórpirifosz Fenton-reakció által kiváltott degradációjának a javasolt átalakulási sémája



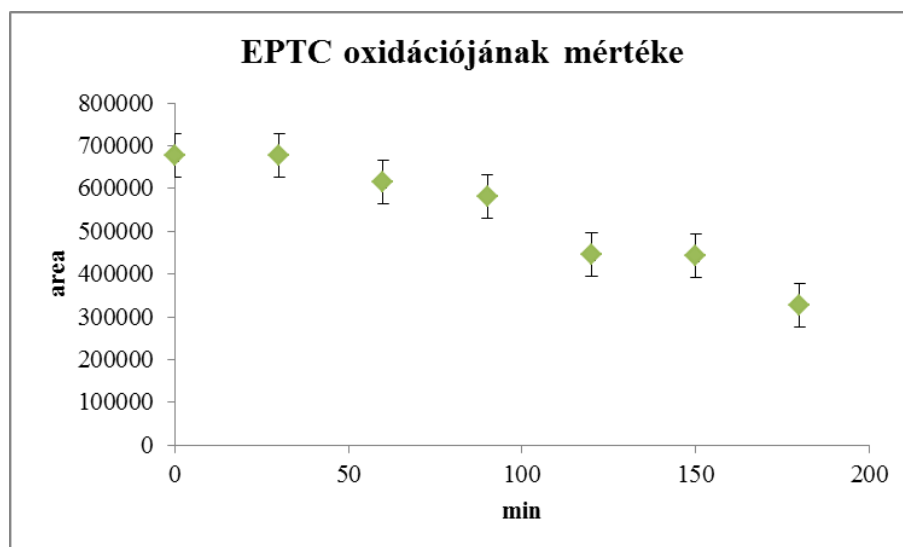
14. ábra: A klórpirifosz Fenton-reakció által kiváltott bomlásának a javasolt mechanizmusa (a kiindulási anyag fekete, kézzel a feltételezett szerkezetek, zölddel a tömegspektrumban kimutatott bomlástermékek)

A klórpirifosz esetén a molekula hasadásával piridin származékok és aromás csoportot nem tartalmazó vegyületek is megjelennek. Az aromás csoportot nem tartalmazó bomlástermékek között megjelennek foszforsav (5, 6) és foszfín származékok (7, 8) is. A hasadsáskor a kiindulási peszticid klórvesztett (2) terméke is kimutatható, továbbá feltételezzük, hogy keletkezik triklór-piridin is (4).



15. ábra: A klórpírifosz kromatogramja 3 órás Fenton-reakcióval történő oxidációt követően és a keletkező főbb termék tömegspektruma

5. Az EPTC Fenton-reakció által kiváltott bomlásának mértéke

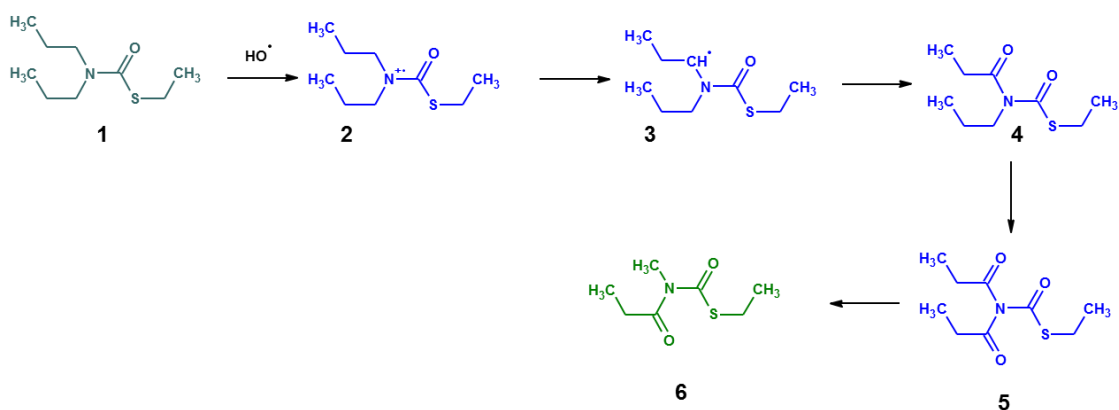


16. ábra: EPTC oxidációja Fenton-reakcióval

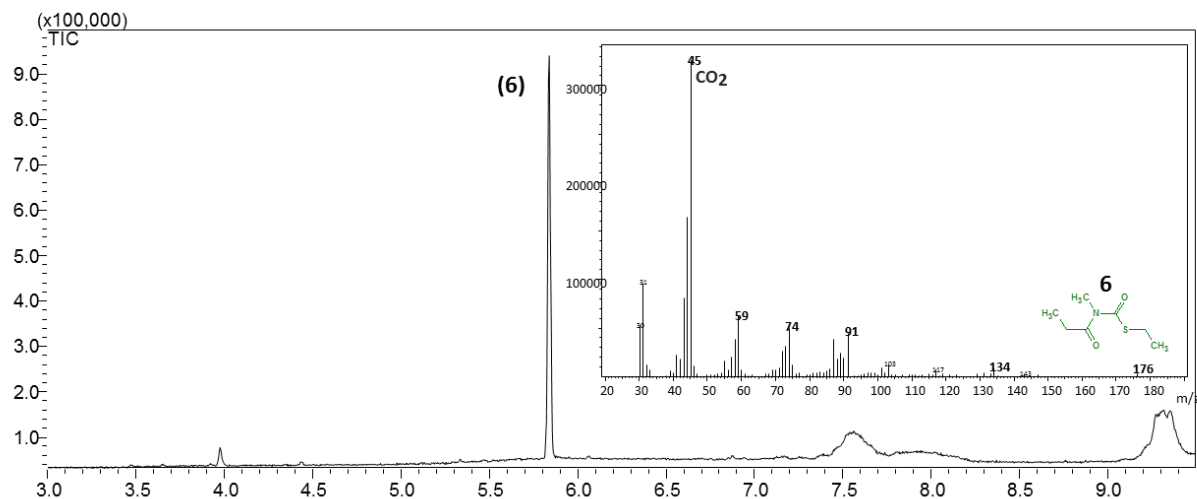
A 16. ábrán az EPTC oxidációjához tartozó eredmények láthatók. Az EPTC mennyiségének változását 3 órán keresztül vizsgáltuk 278 mg vas(II)-szulfát ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) és 3,5 ml 30 % koncentrációjú hidrogén-peroxid jelenlétében. A rendszer oxidációs potenciálja 605 mV volt. Megállapíthatjuk, hogy az EPTC stabilitása az oxidatív bontási körülmények között kicsi. Megfelelő körülmények között 51,55%-os bomlást sikerült kimutatni. Az EPTC oxidációval szembeni stabilitásának vizsgálatát eddig nem tanulmányozták, az irodalom mikrobiológiai és fotokémiai lebontási eljárásokat közöl.^{54, 55}

5.1. Az EPTC Fenton-reakció által kiváltott degradációjának a javasolt átalakulási sémája

Az oxidáció első lépésében a kiindulási vegyület (1 – fekete) az amid csoport nitrogén atomján egy gyökkation alakul ki (2), amely a molekulán belüli átrendeződéssel átalakul a szomszédos szénatomon levő gyökké (3). Ez után molekuláris oxigén hatására egy peroxo származék képződik, amely átalakul karbonil csoporttá (4). Az oxidáció következő lépésében a szomszédos szénatomon is karbonil csoport jön létre (5), a 2-5 vegyületek az átalakulási séma feltételezett származékai (kékkel jelölve) majd metil csoport lehasadásával (6) tiokarbamát származék keletkezik. A tömegspektrometriás elemzés a 6. számmal jelölt vegyület jelenlétét kimutatta (zöld).



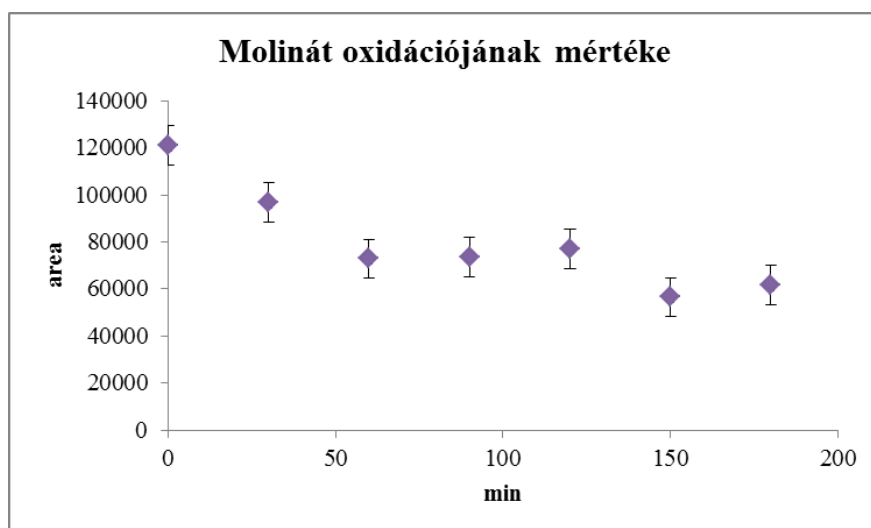
17. ábra: Az EPTC Fenton-reakció által kiváltott degradációjának a javasolt mechanizmusa



18. ábra: Az EPTC kromatogramja 3 órás Fenton-reakcióval történő oxidációt követően és a képződő 6. termék tömegspektruma

A javasolt reakcióséma első öt eleme feltételezett reakció komponenseket tartalmaz, azonban a tömegspektrometriás vizsgálat a 6-al jelzett tiokarbamát származékot kimutatta és az abból levezethető fragmensek is megjelentek a tömegspektrumban. Ezen fragmensek és reakciókomponensek kimutatása, valamint a feltételezett reakcióséma EPTC-re történő kidolgozását első alkalommal jelen munka során végeztük el.

6. A molinát Fenton-reakció által kiváltott bomlásának mértéke

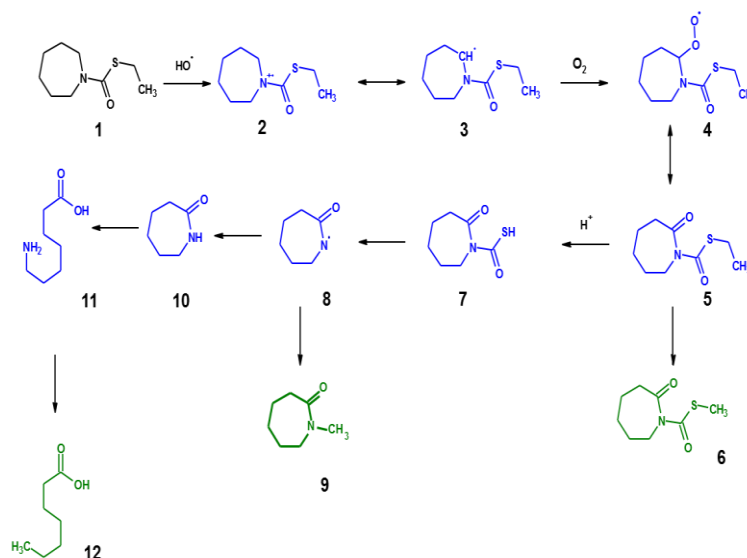


19. ábra: Molinát oxidációja Fenton-reakcióval

A 19. ábrán a molinát oxidációjához tartozó eredmények láthatók. A molinát oxidálását 278 mg vas(II)-szulfát ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) és 3,5 ml 30 % koncentrációjú hidrogén-peroxid felhasználásával előállított, 605 mV redox potenciállal rendelkező rendszerrel kezdtük meg. A molinát oxidatív körülmények között 49,01%-os bomlást szenvedett. Az irodalomban közölt eredmények hasonlóan az előzőekben tárgyalt peszticidekhez csak fotokémiai és mikrobiológiai bontás vizsgálatait közölték.^{47, 56}

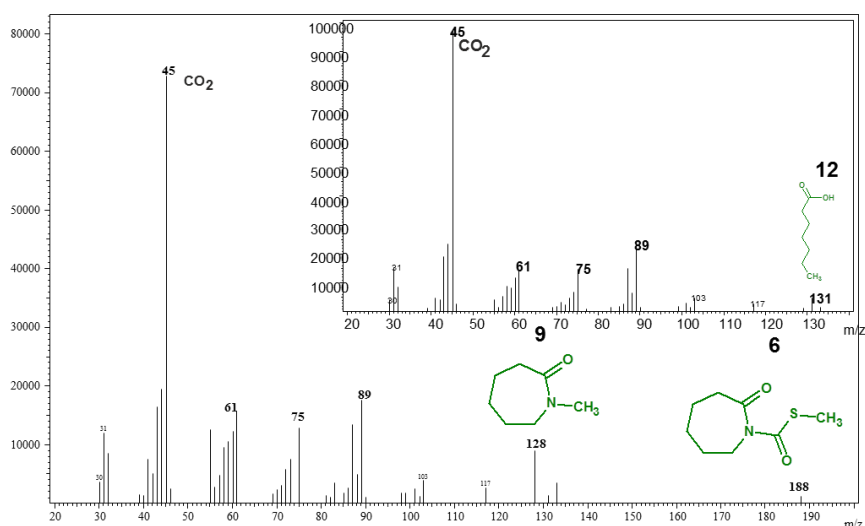
6.1. A molinát Fenton-reakció által kiváltott degradációjának a javasolt, feltételezett átalakulási útvonala

A folyamat első lépésében a molinát molekula (1-fekete) amid csoport nitrogénatomján egy gyökkation alakul ki (2), amely a molekulán belüli átrendeződéssel a szomszédos szénatomon szénhidrogén gyökké alakul (3). A következő lépésben molekuláris oxigén hatására peroxo származék alakul ki (4), amely a következő lépésben karbonil csoporttá alakul (5). A degradáció további szakaszában a molekulán etil-csoport távozása történik (7), majd egy további gyök képződésén keresztül kialakul a gyűrűs amid, gyűrűs ϵ -laktám (10) [51]. A gyűrűs laktám gyűrű felnyílással alakul tovább ϵ -aminosavvá (11), amely az amino csoport elvesztésével karbonsavat hoz létre (12).



20. ábra: A molinát oxidációja során detektált termékek alapján javasolt átalakulási útvonal: kiindulási anyag (1); 2-11, kék feltételezett szerkezetek; 6, 9, 12: tömegspektrumban kimutatott bomlástermékek.

A molinát oxidatív körülmények közötti bomlása során az irodalomban már bemutatott szerkezeteket (1-10) is találhatók, azonban a tömegspektrumban megjelentek az e-kaprolaktám bomlásából származó csúcsok is.



21. ábra: A molinát 3 órás oxidációját követően kapott 6.;9. és 12. termék tömegspektruma, illetve szerkezeti képlete

V. ÖSSZEFOGLALÁS

Napjainkban az ipari méretű mezőgazdálkodás megvalósíthatatlan lenne növényvédő szerek használata nélkül. Vegyszeres kezelés hiányában a kultúrnövények 20-40%-a károsodna. A peszticidek gazdasági előnyeik mellett számos negatív környezeti- és élettani hatással is bírnak. Nagy problémát jelent, hogy a növényvédő szereket fejlesztő cégek csak az alapvegyületek környezeti- és élettani hatások vizsgálatait végzik el. A környezeti hatások következtében végbemenő átalakulási folyamatok során keletkező bomlástermékeket már nem vizsgálják, pedig ezek is jelentős hatásokkal bírnak. Ezek ismeretében elmondható, hogy a növényvédő szerek degradációjára irányuló vizsgálatok elengedhetetlenek.

Vizsgálatainkba négy különböző kémiai szerkezetű növényvédő szert vontunk be (acetoklór, EPTC, molinát, klórpírifosz). Kutatásaink során célunk volt annak megállapítása, hogy ezek a peszticidek ellenállnak-e az őket ért oxidációs hatásoknak, valamint oxidációs körülmények hatására az alapvegyületek milyen mértékben bomlanak le. Az oxidációs folyamatok tanulmányozása, modellezése nehézségekbe ütközik a megfelelő környezeti viszonyokhoz hasonló kísérleti rendszerek hiányában. A környezetben lejátszódó oxidációs folyamatok modellezésére a Fenton-reakció alkalmazható, továbbá ez a viszonylag enyhe oxidációs eljárás módot ad az átalakulás részlépéseinek értelmezésére is.

A kísérletek során 100 ppm-es peszticid törzsoldatokat készítettünk 1:1 arányban desztillált vízből és acetonitrilből, amihez 278 mg vas(II)-szulfát heptahidrátot, 1 ml 25 %-os kénsavoldatot a pH érték beállítására (pH=3,5) és eltérő mennyiségben 30 %-os hidrogén-peroxidot adtunk. A reakció leállítására 0,5 ml 1 mólos nátrium-hidroxid oldatot használtunk.

A Fenton-reakcióban képződött oxidációs bomlástermékeket azonosítottuk, egymáshoz és a kiindulási peszticidhez mutatott arányaikat meghatároztuk. A képződött bomlástermékek azonosítását GC/MS technikával végeztük. Az azonosított bomlástermékek alapján feltételezett bomlási mechanizmusra tettünk javaslatot.

VI. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném köszönetemet kifejezni **Dr. habil Kiss Attila** intézetigazgató főiskolai tanár úrnak, hogy bekapcsolódhattam az Eszterházy Károly Főiskolán működő EGERFOOD Regionális Tudásközpont peszticidekre irányuló kutatásaiba, valamint köszönöm a kutatómunkám során nyújtott szakmai vezetését és hasznos tanácsait, ami nélkül nem készülhetett volna el a dolgozatom.

Köszönettel tartozom **Dr. Virág Diána** tanárnőnek, az EGERFOOD Regionális Tudásközpont tudományos segédmunkatársának, hogy bevezetett a növényvédő szerek világába, a munkám során nyújtott szakmai segítségért, illetve tanácsaiért, valamint a felém tanúsított türelméért és nem utolsósorban a jó hangulatban eltöltött labormunkáért.

Köszönöm **Dr. habil. Forgó Péter** főiskolai docensnek, az EGERFOOD Regionális Tudásközpont analitikai laboratóriumának vezetőjének a peszticidek oxidációja során létrejött bomlástermékek azonosításáért, valamint az azokból felállított javasolt bomlási útvonalakért, a szakmai tanácsokért és a jó hangulatban eltöltött munkáért.

Továbbá köszönettel tartozom a Regionális Tudásközpont minden munkatársának, hogy szakértelmükkel és tanácsaikkal segítették a kutatómunkámat.

Végül, de nem utolsósorban köszönettel tartozom a **szüleimnek, páromnak**, illetve **barátaimnak**, akik biztattak és támogattak a munkám során.

VII. IRODALOMJEGYZÉK

-
- ¹ Darvas Béla; Polgár A. László; Schwartzinger Ildikó; Túróczi György: **A biológiai növényvédelem és helyzete Magyarországon**; MTA Növényvédelmi Kutatóintézete, Budapest, (2008), 13-22.
- ² Patkós András: **Kémiai kislexikon**; Typotex Elektronikus Kiadó Kft., (2007)
- ³ Darvas Béla: **Virágot Oikosnak**; l'Harmattan Könyvkiadó, Budapest, (2000), 88.
- ⁴ Mészáros Ernő: **Környezettudomány**; Akadémiai Kiadó, Budapest, (2010); 190.
- ⁵ Kun Li, Baoshan Xing, William A. Torello: **Effect of organic fertilizers derived dissolved organic matter on pesticide sorption and leaching**; Environmental Pollution, 134 (2), (2005), 187–194.
- ⁶ Szalai István: **A növények élete II., Az életjelenségek analízise a molekuláris szinttől az ökológiai szintig**; JATEPress, Szeged, (1994), 39-97.
- ⁷ Mészáros Ernő: **Környezettudomány**; Akadémiai Kiadó, Budapest, (2010); 92.
- ⁸ Darvas Béla: **A GM-növények mellékhatásai**; Magyar Mezőgazdaság, 66 (40): 28-30;
- ⁹ Vandana Shiva: **18 GMOs: A Miracle**; Genetically Modified Organisms in Agriculture, Economics and Politics, (2001), 191–196.
- ¹⁰ (1998. évi XXVII. törvény 12.§)
- ¹¹ Dr. Bordás Imre: **Veszélyes anyagok, készítmények, peszticidek**; Országos Kémiai Biztonsági Intézet, Budapest, (2006); 4.
- ¹² Susanne Smolka: **Peszticid használat Magyarországon**; Pesticide Action Network Germany és a Környezettudományi Központ kiadványa, (2004),
- ¹³ Internetes hivatkozás:
Európai Parlament – Növényvédő szerek: új uniós jogszabályok
<http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+IM-PRESS+20090112IPR45936+0+DOC+XML+V0//HU>
- ¹⁴ Internetes hivatkozás:
European Chemicals Agency - <http://echa.europa.eu/hu/reach-2013>
- ¹⁵ Dr. Bordás Imre: **Veszélyes anyagok, készítmények, peszticidek**; Országos Kémiai Biztonsági Intézet, Budapest, (2006); 89.

¹⁶ Internetes hivatkozás:

Magyar Élelmiszer-biztonsági Hivatal - <http://www.mebih.gov.hu/>

¹⁷ Internetes hivatkozás:

EUvonal – Élelmiszerbiztonság

http://www.euvonat.hu/index.php?op=mindennapok_fogyasztovedelem&id=3

¹⁸ dr. Anton Attila, Borián György, dr. Forgács József, dr. Horváth Zsolt, Lukács Lászlóné Lelik Zsuzsanna: **Környezettechnika II.**; Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium, (2008), 97-98.

¹⁹ dr. Anton Attila, Borián György, dr. Forgács József, dr. Horváth Zsolt, Lukács Lászlóné Lelik Zsuzsanna: **Környezettechnika II.**; Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium, (2008), 102-107.

²⁰ Serge Chiron, Amadeo Fernandez-Alba, Antonio Rodriguez and Eloy Garcia-Calvo: **Pesticide Chemical Oxidation: State-of-the-art**; 34(2), Pergamon, (2000), 371.

²¹ Mohácsi Csilla, Molnár Ferenc, Lévai Tibor: **Környezettechnika I.**; Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium, (2008), 100-101.

²² Mohácsi Csilla, Molnár Ferenc, Lévai Tibor: **Környezettechnika I.**; Környezetvédelmi és Vízügyi Minisztérium, (2008), 100.

²³ Patkós András: **Kémiai kislexikon**; Typotex Elektronikus Kiadó Kft., (2007)

²⁴ Alaa Kamel, Christian Byrne, Craig Vigo, Joseph Ferrario, Charles Stafford, Gregory Verdin, Frederic Siegelman, Steven Knizner, James Hetrick: **Oxidation of selected organophosphate pesticides during chlorination of simulated drinking water**; Water research, 43 (2), (2009), 522–534.

²⁵ M.M. Ballesteros Martí'n, J.A. Sa'nchez Pe'rez, J.L. Casas Lo'pez, I. Oller, S. Malato Rodríguez: **Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation**; Water research, 43 (3), (2009), 653–660.

²⁶ Ange'lica Mara Bello-Ramírez, Blanca Yessica Carreo'n-Garabito, Alejandro Antonio Nava-Ocampo: **A theoretical approach to the mechanism of biological oxidation of organophosphorus pesticides**; Toxicology 149 (2-3), (2000), Pages 63–68.

²⁷ Walid K. Lafi, Z. Al-Qodah: **Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions**; Journal of Hazardous Materials, 137 (1), (2006), 489–497.

²⁸ Valéria S. Millioli, Denize D. C. Freire Magali C. Cammarota: **Testing the efficiency fenton's reagent in treatment of petroleum-contaminated sand**; Engenharia Térmica, Edição Especial, (2002), 44-47.

-
- ²⁹ Scott M., Arnold, William L. Hickey and Robin F. Harris: **Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent: Condition Optimization and Product Quantification**; Environ. Sci. Technol, 29 (8), (1995), 2083–2089.
- ³⁰ Pamela Chelme-Ayala, Mohamed Gamal El-Din, Daniel W. Smith, Craig D. Adams: **Oxidation kinetics of two pesticides in natural waters by ozonation and ozone combined with hydrogen peroxide**; Water research, 45 (8), (2011), 2517–2526
- ³¹ R. Broséus, S. Vincent, K. Aboulfadl, A. Daneshvar, S. Sauvé, B. Barbeau, M. Prévost: **Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment**; Water research, 43 (18), (2009), 4707–4717
- ³² M.M. Ballesteros Martín, J.A. Sánchez Pérez, F.G. Acien Fernández, J.L. Casas López, A.M. García-Ripoll, A. Arques, I. Oller, S. Malato Rodríguez: **Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation: Effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics**; Chemosphere, 70 (8), (2008), 1476–1483.
- ³³ Joseph De Laat, Yen Hai Dao, Nasma Hamdi El Najjar, Claude Daou: **Hydroxyl radical involvement in the decomposition of hydrogen peroxide by ferrous and ferric - nitrilotriacetate complexes at neutral pH**; Water Research, 45 (17), (2011), 5654–5664.
- ³⁴ Joseph De Laat, Yen Hai Dao, Nasma Hamdi El Najjar, Claude Daou: **A comparison of fenuron degradation by hydroxyl and carbonate radicals in aqueous solution**; Water Research, 41 (20), (2007), 4585–4594.
- ³⁵ Mehmet A. Oturan, Mohamed C. Edelaoui, Nihal Oturan, Kacem El kacemi, Jean-Jacques Aaron: **Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process**; Applied Catalysis B: Environmental, 97 (1-2), (2010), 82–89,
- ³⁶ Wei R. Chen, Changlong Wu, Michael S. Elovitz, Karl G. Linden, I.H. (Mel) Suffet: **Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA Contaminant Candidate List with ozone and with hydroxyl radicals**; Water Research, 42 (1-2), (2008), 137–144.
- ³⁷ A. Ventura, G. Jacquet, A. Bermond, V. Camel: **Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation**; Water Research, 36 (14), (2002), 3517–3522.
- ³⁸ M. Tamimi, S. Qourzal, N. Barka, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou: **Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system**; Separation and Purification Technology, 61 (1), (2008), 103–108.
- ³⁹ Bishop, D.F. et.al.: **Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters**; Ind. Eng. Chem., Process Design & Development, 7, (1968); 1110–1117.

-
- ⁴⁰ Rongxi Li, Chunping Yang, Hong Chen, Guangming Zeng, Guanlong Yu, Junyuan Guo: **Removal of triazophosph pesticide from wastewater with Fenton reagent**; Journal of Hazardous Materials, 167 (1–3), (2009), 1028–1032.
- ⁴¹ Milena Lapertot, César Pulgarín, Pilar Fernández-Ibáñez, Manuel I. Maldonado, Leonidas Pérez-Estrada, Isabel Oller, Wolfgang Gernjak, Sixto Malato: **Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton**; Water Research, 40 (5), 2006, 1086–1094.
- ⁴² Roberta Letícia Krüger, Rogério Marcos Dallago, Marco Di Luccio: **Degradation of dimethyldisulfide using homogeneous Fenton's reaction**; Journal of Hazardous Materials, 169 (1–3), (2009), 443–447.
- ⁴³ Ahmad T. Shawaqfeh, Fares A. Al Momani: **Photocatalytic treatment of water soluble pesticide by advanced oxidation technologies using UV light and solar energy**; Solar Energy, 84(7), (2010), 1157–1165.
- ⁴⁴ A. Kiss, D. Virág: **Interpretation and modelling of environmental behaviour of diverse pesticides by revealing photodecomposition mechanisms**; Microchemical Journal 92(2), (2009), 119–122.
- ⁴⁵ E. Michael Thurman, Imma Ferrer, Jerry A. Zweigenbaum, Juan F. García-Reyes, Michael Woodman, Amadeo R. Fernández-Alba: **Discovering metabolites of post-harvest fungicides in citrus with liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry and ion trap tandem mass spectrometry**; Journal of Chromatography A, 1082(1), (2005), 71–80.
- ⁴⁶ A. Vidal, Z. Dinyab, F. Mogyorodi Jr., F. Mogyorodi: **Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water**; Applied Catalysis B: Environmental 21(4), (1999), 259–267.
- ⁴⁷ Ioannis K. Konstantinou, Vasilios A. Sakkas, Triantafyllos A. Albanis: **Photocatalytic degradation of the herbicides propanil and molinate over aqueous TiO₂ suspensions: identification of intermediates and the reaction pathway**; Applied Catalysis B: Environmental, 34(3), (2001), 227–239.
- ⁴⁸ Jiguo Wu, Chongyu Lan, Gilbert Yuk Sing Chan: **Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxon intermediates**; Chemosphere, 76(9), (2009), 1308–1314.
- ⁴⁹ E. Evgenidou, I. Konstantinou, K. Fytianos, T. Albanis: **Study of the removal of dichlorvos and dimethoate in a titanium dioxide mediated photocatalytic process through the examination of intermediates and the reaction mechanism**; Journal of Hazardous Materials, 137(2), (2006), 1056–1064.
- ⁵⁰ Y.F. Rao, W. Chu: **Degradation of linuron by UV, ozonation, and UV/O₃ processes - Effect of anions and reaction mechanism**; Journal of Hazardous Materials, 180(1-3), (2010), 514–523.

-
- ⁵¹ Paramjeet Kaur, Dhiraj Sud: **Photocatalytic degradation of quinalphos in aqueous TiO₂ suspension: Reaction pathway and identification of intermediates by GC/MS**; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 365, (2012), 32– 38.
- ⁵² Shao-Yang Liu, You-Peng Chen, Han-Qing Yu, Shu-Juan Zhang: **Kinetics and mechanisms of radiation-induced degradation of acetochlor**; Chemosphere, 59(1), (2005), 13-19,
- ⁵³ Jun Xu, Min Yang, Jiayin Dai, Hong Cao, Canping Pan, Xinghui Qiu, Muqi Xu: **Degradation of acetochlor by four microbial communities**; Bioresource Technology; 99(16), (2008), 7797-7802.
- ⁵⁴ Aqel W. Abu-Qare, Harry J. Duncan: **Photodegradation of the herbicide EPTC and the safener dichlormid, alone and in combination**; Chemosphere; 46(8), (2002), 1183-1189,
- ⁵⁵ Ram M. Behki, Shahamat U. Khan: **Degradation of [1-14C-propyl]EPTC (S-ethyl dipropylthiocarbamate) by a soil bacterial isolate**; Original Research Article Chemosphere, 21(12), (1990), 1457-1463
- ⁵⁶ Molinari Gian Pietro, Sorlini Claudia, Daffonchio Daniele, Baggi Grazia, Ruffo Lorenzo: **Activity and evolution of mixed microbial culture degrading molinate**; Science of The Total Environment, 123–124(12) (1992), 309-323,