



Unieszkodliwianie pozostałości pestycydów w procesach fizyczno-chemicznych

Maria Włodarczyk-Makuła*

Wstęp

Wybrane pestycydy wymieniono w Konwencji Sztokholmskiej wśród substancji należących do trwałych zanieczyszczeń organicznych. Do grupy tych związków zaliczono chloroorganiczne pochodne takie jak: HCB, aldryna, chlordan, dieltryna, DDT, endryna, heptachlor, mirex oraz toksafen. Związki te były wykorzystywane jako substancje aktywne w środkach ochrony roślin (głównie owadobójczych). Uwzględniając efekty uboczne działania składników biologicznie aktywnych na środowisko w latach 70-tych ubiegłego stulecia, większość z nich wycofano z użycia w rolnictwie. Całkowity zakaz stosowania wprowadzono w 1990 r. z wyjątkiem DDT, którego użycie było dopuszczone do końca 2010 r. [1]. Mimo tego, badania wykazały, że pozostałości tych składników i ich metabolitów w wodach i glebach są w dalszym ciągu identyfikowane, a migracje w elementach środowiska prowadzą do gromadzenia się tych związków w organizmach wodnych i glebowych, a także w produktach żywnościowych [2,3]. Ponadto składniki biologicznie aktywne pestycydów to obec-

nie oprócz innych (niż wyżej wymienione) chlorowanych węglowodorów także związki fosforoorganiczne, karbaminiany, pyretroidy, kwasy fenoksyoctowe, triazyny, czy antybiotyki. Poza tym, preparaty komercyjne zawierają emulgatory, wypełniacze oraz rozpuszczalniki i metale ciężkie. Obecnie na rynku szacunkowa ilość produktów pestycydowych przekracza 10 000, natomiast ilość stosowanych w nich aktywnych związków chemicznych sięga 450. Według danych statystycznych, ilość sprzedawanych środków ochrony roślin w 2008 r. przekroczyła 20 tys. ton [4-6].

Migracja pestycydów w środowisku

Ze względu na cel stosowania, pestycydy używane są głównie w rolnictwie i ogrodnictwie. Ponadto niektóre substancje jak np. dieltryna dodawane są do środków służących konserwacji drewna i zabezpieczeniu materiałów tekstylnych i produktów włókienniczych przed szkodnikami. Ponadto te same składniki aktywne, które są obecne w preparatach pestycydowych, znalazły zastosowanie w służbie zdrowia, weterynarii, jako składniki tworzyw sztucznych

i konserwantów. Niebezpieczeństwo wynikające z obecności pestycydów w środowisku związane z tym, że celem stosowania jest dezaktywacja niepożądanych organizmów, ale w wyniku tego następuje spadek aktywności biologicznej naturalnej mikroflory. Pozostałości składników aktywnych tworzą trwałe połączenia z substancjami organicznymi i mogą migrować do wód powierzchniowych i podziemnych. Z jednej strony więc uzyskuje się zwiększenie ilości produkowanej żywności, lecz z drugiej następuje zanieczyszczenie wód i gleby. Zatem na skażenie narażone są organizmy wodne i glebowe, gdzie kumulują się pozostałości związków podstawowych oraz ich produkty przemian metabolicznych. Kolejnym ogniwem migracji są rośliny, które również mają zdolność pobierania gromadzenia składników aktywnych biologicznie. Szybkość migracji preparatów pestycydowych w środowisku zależy od właściwości składników, ich podatności na rozkład, zdolności do kumulacji a z drugiej – od charakterystyki środowiska. Ze względu na ilość i powszechność stosowanych pestycydów głównym źró-

dłem pozostałości w środowisku wodnym i glebowym jest chemizacja rolnictwa. Wśród źródeł pozostałości tych mikrozanieczyszczeń w środowisku wymienia się: niewłaściwą aplikację, zastosowanie zbyt dużych dawek, niewłaściwe postępowanie z przeterminowanymi środkami oraz ściekami pochodzącymi z mycia urządzeń aplikacyjnych i zakładów produkcyjnych a także spływ powierzchniowy i bezpośrednio wprowadzanie tych preparatów do wody w celu zwalczania roślin wodnych i owadów [7,8]. Na obecność pozostałości tych związków w poszczególnych elementach środowiska ma także wpływ sposób stosowania preparatów. Przykładowo herbicydy aplikowane mogą być dolistnie, doglebowo lub kompleksowo co w następstwie różnicuje ilość tych związków w powietrzu, w roślinach, glebie a także w żywności [8,9]. Stwierdzono, że ilość pestycydów jaka może wystąpić w powietrzu podczas aplikacji sięga 50%. Do powietrza emitowane są także pestycydy w tzw. emisji poaplikacyjnej. Jest to związane z emisją lotnych pestycydów z gleby, roślin oraz erozją wietrzną gleby [8]. Pestycydy które pozostają



na najdrobniejszych pyłach zawieszonych w powietrzu wskutek depozycji i mogą zatrzymywać się na owocach [3]. Jak już wspomniano źródłem pozostałości środków ochrony roślin w środowisku wodnym i glebowym są spływy powierzchniowe. Dotyczy to spływów z terenów opryskiwanych oraz odcieków ze składowisk (mogilników). Odcieki z mogilników, obciążone substancjami aktywnymi wymywanymi z preparatów pestycydowych oraz ich metabolitów migrują do środowiska wodnego wnosząc znaczny ładunek tych substancji. Rodzaj tych zanieczyszczeń bardzo szeroki i często jest trudny do określenia ze względu na to, że specyfikacja zgromadzonych odpadów jest niepełna. [10]. Dlatego wokół składowisk przeterminowanych środków ochrony roślin oraz opakowań po zużytych preparatach lokalizuje się sieć piezometrów, studzienek kontrolnych oraz innych punktów pomiarowych niezbędnych do badań monitoringowych. Dane monitoringowe wskazują na ogólne tendencje wzrostowe ilości DDT i metabolitów w tkankach tłuszczowych ryb. Sumaryczna zawartość tych związków w 2008 r. sięgała 200 ng w odniesieniu do masy (w gramach) tkanki tłuszczowej, i była 4-krotnie większa niż rok wcześniej. Badania wykazały również obecność heksachlorobenzenu w rybach pochodzących z łowisk bałtyckich. Stężenia tego związku były w zakresie od 4,0 do 4,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ masy tłuszczu mimo tego, że w krajach Unii Europejskiej nie prowadzi się

Tabela 1. Składniki biologiczne aktywne stosowane w środkach ochrony roślin [4, 7, 10, 11]

Pestycydy chloroorganiczne		
Aldryna	α -HCH, β -HCH, γ -HCH δ -HCH	heptachlor
Dieldryna	γ -chlordan	Metoksychlor DMDT
Endryna	α -chlordan	p,p'-DDE
Keton Endryny	Heksachlorobenzen HCB	p,p'-DDD
Endosulfan	Toksafen	p,p'-DDT
Pestycydy fosforoorganiczne		
Diazynon	Paration	Chlorfenwinfos
Fenitrotion	Malation	Dichlorfos
Fention	Chloropiryfos	Mewinfos
Pestycydy karbaminianowe		
Karbaryl	Karbofuran	Aldikarb
Propoksur		Tiofanoks
Pyretroidy		
Resmetryna	Permetryna	Deltametryna
Tetrametryna	Cypermetyryna	Fenwalerat

zamierzonej produkcji ani nie stosuje się tego związku. Autorzy tych badań jednak sugerują, że obecność HCB może być wynikiem stosowania go w niektórych pestycydach (np. atrazynie). HCB powstaje podczas produkcji składników PCV (np. perchloroetylen, chlorobenzenu). Ponadto HCB jest wprowadzany do środowiska wraz ze ściekami przemysłowymi odprowadzanymi z zakładów przemysłu metalowego, z procesów spalania i odciekami ze składowisk odpadów [5].

Mimo wycofania z użytku wielu substancji aktywnych stosuje się zamienniki, których oddziaływanie jest na podobnym poziomie. Przykładowo w zamian za DDT wprowadzono Metoksychlor (analog DDT), w którym monochlorobenzen jako główny składnik DDT został zastąpiony metoksybenzenem (DMDT). Na szczególną uwagę spośród wyżej wymienionych substancji aktywnych zasługują pyretroidy. Jako środki naturalne oparte na wyciągu z kwiatów chryzantem są znane od XVII w. lecz obecnie identyfi-

kacja substancji aktywnej pozwoliła na syntezę sztucznych pochodnych o podobnym działaniu a odporniejszych na rozkład w środowisku (fotolizę). Są to estry alkoholi zawierających przynajmniej jedno podwójne wiązanie i kwasu 3-[2,2-dimetylowinylo]-2,2-dimetylocyklopropanokarbonylowego lub pochodnych halogenowych tego kwasu. Wśród tych substancji wymienia się permetrynę, tetrametrynę, cismetrynę, bioresmetrynę oraz deltametrynę. Zastosowanie pyretroidów wzrasta w miejsce wycofywanych preparatów zawierających związki chloroorganiczne, fosforoorganiczne i karbaminowe [4, 10, 11]. W tabeli 1 przedstawiono pogrupowane preparaty stosowane w celu ochrony roślin.

Usuwanie pestycydów w procesach fizyczno-chemicznych

Usuwanie pozostałości pestycydów ze środowiska jest niezwykle trudne gdyż główne źródła tych związków są wielkoobszarowe. Dlatego najważniejsze działania polegają na prawidłowej aplikacji i mi-

nimalizowaniu ilości wprowadzanej od środowiska. Procesy usuwania pestycydów z roztworów wodnych skupiają się wokół koagulacji, sorpcji i procesów membranowych, natomiast w celu degradacji tych związków stosowane są metody pogłębionego utleniania i biodegradacji. Doświadczenia prowadzone z wykorzystaniem koagulacji i sorpcji na węglu aktywnym dowodzą, że takie połączenie może być stosowane do oczyszczania ścieków z zakładu produkującego środki ochrony roślin. Efektywność usuwania insektycydów z grupy chlorowanych węglowodorów, insektycydów fosforoorganicznych i karbaminianowych oraz AOX oraz DDT była zadowalająca [12]. Wykazano, że do adsorpcji pestycydów może być stosowany zarówno węgiel aktywny granulowany jak i pylisty. Ze względu na to, że skuteczność sorpcji zależy odwrotnie proporcjonalnie od rozpuszczalności pestycydów związki chloroorganiczne (trudno rozpuszczalne) łatwiej ulegają sorpcji niż fosforoorganiczne. Przy zastosowaniu



koagulacji jako drugiego stopnia usuwania pestycydów efektywność może przekraczać 90% [13]. Prowadzono także badania adsorpcji pestycydów na innych sorbentach. Przykładowo badano skuteczność usuwania herbicydów pochodnych kwasów fenoksyoctowych, tj. MCPA (kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy) oraz dikamba (kwas 2,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy) z wody i ścieków na węglu aktywnym granulowanym oraz na węglu aktywnym produkowanym ze skorup kokosowych. W warunkach statycznych efektywność usunięcia MCPA sięgała 100%. W warunkach dynamicznych skuteczniejszym sorbentem okazał się węgiel kokosowy. Przy obciążeniu nie przekraczającym $8,2 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ niezależnie od rodzaju filtra stężenia badanych substancji aktywnych były poniżej progu oznaczalności [14]. Na podstawie wyników otrzymanych z zastosowaniem węgla aktywnego do usuwania wybranych pestycydów z roztworów wodnych uszeregowano je w następującej kolejności: dinoseb > ametryn > diuron > aldicarb [15].

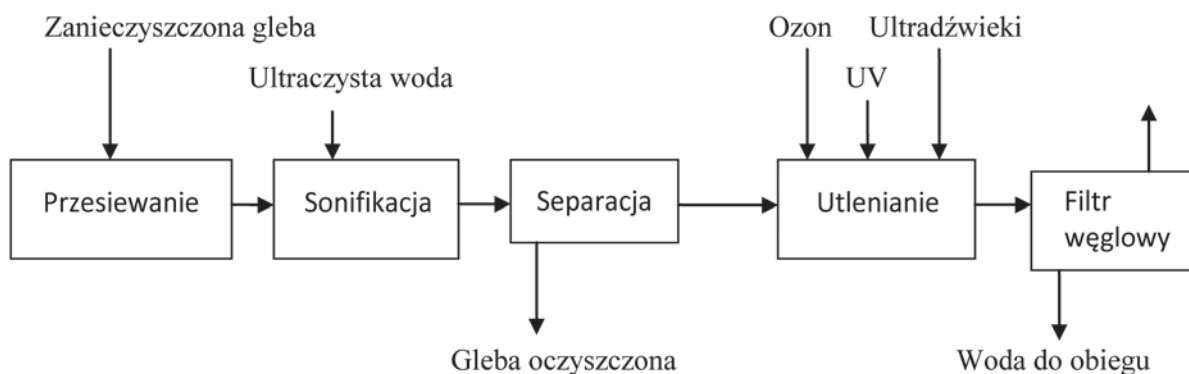
Usuwanie aldryny i lindanu z roztworów wodnych na klinoptylolicie badali Sprynski i współpracownicy. Największą szybkość sorpcji odnotowano w pierwszych godzinach procesu, a po 2 dobach trwania procesu, efektywność usuwania aldryny i lindanu wynosiła odpowiednio 95% i 68%. Uznano, że za sorpcję na klinoptylolicie były odpowiedzialne grupy wodorotlenowe i wymienne

kationy na powierzchni tego sorbenta. [16].

Usuwanie pestycydów z roztworów wodnych badano także w procesach membranowych. Aktywne składniki pestycydów są związkami o małych masach cząsteczkowych, dlatego zastosowanie mają procesy takie jak nanofiltracja, odwrócona osmoza i rzadziej – ultrafiltracja. Wskazuje się, że ze względu na rozmiar cząstek składników aktywnych, najsukuteczniejszym procesem w usuwaniu pestycydów jest odwrócona osmoza (99%), podczas gdy efektywność nanofiltracji nie przekracza zwykle 90% [13]. Przytaczając za Bodzkiem wyniki badań innych autorów można stwierdzić, że potwierdzono zależność współczynnika retencji pestycydów od zawartości węgla organicznego, związków nieorganicznych oraz wartości pH środowiska. W przypadku związków organicznych zależność ta wynika z tworzenia kompleksów pestycydów z substancjami organicznymi, co poprawia efektywność separacji. W przypadku obecności substancji nieorganicznych skuteczność procesu maleje z powodu obniżenia ujemnego potencjału zeta membrany lub uwolnienia tych związków wskutek rozbicia kompleksów pestycydów z kwasami humusowymi. Ultrafiltracja prowadzona w przypadku obecności naturalnych substancji organicznych lub/ i kationowych polielektrolitów pozwoliła na zwiększenie współczynnika retencji do 95%. Naukowcy wskazują, że wydajność procesu separacji często zależy od rodzaju membrany, nato-

miast w odniesieniu do rodzaju pestycydu, doniesienia nie zawsze są zbieżne. Obecnie coraz więcej uwagi poświęca się zastosowaniu układów hybrydowych. Przykładem takiego rozwiązania jest mikro- lub ultrafiltracja poprzedzona adsorpcją na węglu aktywnym albo układ złożony z koagulacji, adsorpcji i nanofiltracji. Pozwala to na uzyskanie 99%-ego usunięcia pestycydów z roztworów wodnych [7,17,18]. Należy mieć na uwadze, że zastosowanie procesów fizyczno-chemicznych takich jak sorpcja, koagulacja czy separacja membranowa pozwala jedynie na przesunięcie aktywnych biologicznie składników pestycydów do innego środowiska (osady pokoagulacyjne, koncentrat, adsorbent). Natomiast obecnie dąży się do opracowania skutecznych metod destrukcji tych ksenobiotyków, dlatego coraz więcej uwagi skupia się na pogłębionym utlenianiu. Oprócz silnych utleniaczy takich jak: ditlenek diwodoru, ozon czy odczynnik Fentona proces prowadzi się w obecności katalizatorów, także w warunkach promieniowania ultrafioletowego. Przykładowo zaawansowane utlenianie do usuwania aldryny zaadsorbowanej na montmorylonicie lub na węglu aktywnym prowadzili Kusvuran i Erbatur [19]. Badania degradacji tego związku prowadzono wykorzystując odczynnik Fentona, ditlenek diwodoru, jony Fe^{+2} , także w połączeniu z naświetlaniem promieniami UV. Skuteczność degradacji aldryny na węglu aktywnym (50%) była mniejsza niż na

montmorylonicie (95%), a na podstawie efektywności degradacji stosowane czynniki uszeregowano następująco: $\text{UV/Fenton} > \text{UV/H}_2\text{O}_2 > \text{Fenton} > \text{UV/Fe}^{2+}$ [19]. Podatność na rozkład wybranych pestycydów w procesie radiacji promieniami gamma określali Dessouki i współpracownicy. Badano rozkład aldryny, chlorothalonilu, ametryny i applandu naświetlając składniki zaadsorbowane na granulowanym węglu aktywnym i na jonitach. Stopień degradacji wzrastał wraz z obniżaniem się dawki promieniowania i spadkiem pH. Przy obojętnym odczynie efektywność degradacji zależała od rodzaju pestycydu i jego struktury [20]. Jak już wspomniano, proces utleniania może być wspomagany katalizatorami takimi jak dwutlenek tytanu lub żelazo, których aktywność można zwiększyć światłem widzialnym. Bandała i współpracownicy określali skuteczność usuwania aldryny w procesie fotokatalitycznego utleniania (ditlenek diwodoru) w obecności ditlenku tytanu aktywowanego promieniowaniem. Efektywność utleniania katalitycznego aldryny wynosiła 80%, a dodatek H_2O_2 pozwolił na zwiększenie efektywności do 90%. Wadą procesów zaawansowanego utleniania jest powstawanie produktów pośrednich, których toksyczność może być większa niż związków podstawowych, a ich identyfikacja jest obecnie fragmentaryczna. Przykładowo w czasie degradacji aldryny zidentyfikowano takie produkty pośrednie rozkładu jak: dieldryna, chlordan



Rys. 1. Schemat technologii Excalibur [24]

i 12-hydroksy-dieldryna [21]. Wysoki bo około 90%-y rozkład kwasu dichlorofenoksyoctowego (2,4-D) (będącego składnikiem pestycydów) pod wpływem promieniowania gamma w obecności takiego silnego utleniacza jakim jest ditlenek wodoru uzyskali Drzewicz i współpracownicy. Także i w tym przypadku oznaczano produkty pośrednie rozkładu 2,4-D. Zidentyfikowano 2,4-dichlorofenol (2,4-DCP), 4-chlorofenol (4-CP) oraz w śladowych ilościach – pirokatechinę, hydrochinon i fenol. Weryfikacja wyników z wykorzystaniem ścieków rzeczywistych obciążonych związkami chloroorganicznymi, wykazała, że największą redukcję (60%) uzyskano dla 2,4,6-trichlorofenolu (2,4,6-TCP). Efektywność usunięcia 2,6-dichlorofenolu (2,6-DCP) i 2,4-dichlorofenolu (2,4-DCP) wynosiła odpowiednio 39% i 22%. [22]. Możliwa jest także całkowita degradacja związków chlorowcoorganicznych, lecz konieczne jest zastosowanie kilku procesów jednostkowych. Przykładowa technologia to „Technology High - Energy Electron Irradiation”,

która została opracowana w USA. Wykazano, że możliwe jest usunięcie pestycydów i innych zanieczyszczeń chloroorganicznych z wody i osadów. Pierwszym etapem jest działanie wiązki elektronów powstającej w akceleratorze. Wtedy następuje rozerwanie wiązania chloru lub innego halogenu z wodorem w cząsteczce związków chloroorganicznych pod wpływem rodników hydroksylowych i wodorowych. Rodnik hydroksylowy łączy się z resztą organiczną zajmując miejsce chlorowca. W końcowej fazie powstaje ditlenek węgla, woda i sole halogenków oraz aldehydy i kwasy karboksylowe. Kończącym etapem jest biodegradacja, gdyż ww. produkty rozkładu mogą ulegać rozkładowi jedynie w wyniku przemian mikrobiologicznych. Przykładem układu do oczyszczania gleb wysoko obciążonych pestycydami i innymi związkami chlorowcopochodnymi jest technologia Excalibur (rys. 1.). Połączono w niej działanie promieniowania ultrafioletowego z utlenianiem. Zanieczyszczenia organiczne są w pierwszej ko-

lejności ekstrahowane z gleby, wodą o wysokiej czystości, a następnie utleniane. Ekstrakcja wspomagana jest ultradźwiękami. Utlenianie zachodzi pod wpływem ozonu i promieni UV w reaktorze kilkukomorowym, a odzyska-

ną wodę można zawrócić do obiegu [23,24].

Podsumowanie

Związki aktywne biologicznie wymieniane są w przepisach prawnych dotyczących środowiska wodnego i glebowego

LABportal.pl

bazę firm i laboratoriów • aktualności • przetargi
 baza wiedzy • praca • zaproszenia • akredytacja



i należą do trwałych zanieczyszczeń środowiska. Mimo wycofania z użycia wielu środków ochrony roślin zawierających związki chlorowcoorganiczne, to w środowisku wciąż identyfikuje się ich pozostałości lub produkty przemian metabolicznych. Na obecnym etapie cywilizacji nie jest możliwa ani rezygnacja ze stosowania substancji aktywnych biologicznie w rolnictwie i przemyśle ani całkowite usunięcie pozostałości tych związków i ich metabolitów ze środowiska. Dąży się do tego, aby nowo syntezowane związki wykazywały skuteczne działanie w ochronie upraw, a jednocześnie ich toksyczny wpływ na środowisko wodne i glebowe był mniejszy niż preparaty wcześniej stosowane. Technologie pozwalające na usuwanie pestycydów ze ścieków i gleb są oparte na zintegrowanych procesach fizyczno-chemicznych. Jednak największą efektywnością charakteryzują się układy łączące procesy fizyczne, chemiczne oraz biologiczne.

Literatura

- [1] Czarnomski K., Izak E., Trwałe zanieczyszczenia organiczne w środowisku, Rozporządzenie Wspólnoty Europejskiej Nr 850/2004, Materiały informacyjne, Ministerstwo Środowiska, Wydawca Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa, 2008
- [2] Chen L., Ran Y., Xing B., Mai B., He J., Wei X., Fu J., Sheng G., Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochloride pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China, *Chemosphere*, 7, 2005, 879-890
- [3] Łozowicka B., Monitoring of insecticide and fungicide residues in fruit in north-eastern Poland, *Polish Journal of Environmental Studies*, Wydawnictwo HARD, Olsztyn, 2B, 2009, 94-99
- [4] Pestycydy – występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie, red. M. Biziuk, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001
- [5] Stan czystości rzek na podstawie wyników badań wykonanych w ramach państwowego monitoringu środowiska w latach 2007-2009, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Warszawa 2010
- [6] Sadecka Z., Biodegradacja malionu w procesie fermentacji metanowej, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 4, 2011, 365-374
- [7] Zaopatrzenie w wodę jakość i ochrona wód, red. Z. Dymaczewski, J. Jeż-Walkowiak, Wydawca PZITS Oddział Wielkopolski, Poznań 2012
- [8] Kosikowska M., Biziuk M., Przegląd metod oznaczania pozostałości pestycydów w próbkach powietrza,
- [9] Borowiec M., Huculak M., Hoffman K., Hoffman J., Assessment of selected pesticides content in food products in accordance with Polish law in force, *Ecological Chemistry and Engineering*, 16, 11, 2009, 1419-1429
- [10] Sadecka Z., Toksyczność w w procesie beztlenowej stabilizacji komunalnych osadów ściekowych, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, Nr 105, 2013
- [11] Tyrkiel E., Wiatrowska B., Ludwicki J.K., Porównawcze badania wpływu syntetycznych pyretroidów na indukcję zmian genetycznych w komórkach somatycznych i płciowych myszy w zależności od drogi narażenia, *Rocznik Państwowego Zakładu Higieny*, Warszawa, 52, 2, 2001, 97-109
- [12] Żarczyński A., Stopczyk A., Zaborowski M., Gorzka Z., Kaźmierczak M., Usuwanie związków chloro-organicznych ze ścieków przemysłowych ze szczególnym uwzględnieniem metody katalitycznego utleniania, *Ochrona Środowiska*, 1, 2002, 49-54
- [13] Kaleta J., Pestycydy w środowisku wodnym, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej*, Rzeszów, 38, 2004, 23-37
- [14] Ignatowicz K., Określenie migracji pozostałości pestycydów i metali ciężkich z mogleńskich do wód naturalnych, *Rocznik Ochrony Środowiska*, 9, 2007, 281-292
- [15] Ayranci E., Hoda N., Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth, *Chemosphere*, 11, 2005, 1600-1607
- [16] Sprynsky M., Ligor T., Buszewski B., Clinoptylolyte in study of lindane and aldrin sorption process from water solution, *Journal of Hazardous Material*, 151, 2008, 570-577
- [17] Bodzek M., Konieczny K., Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody, *Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO*, 2005
- [18] Bodzek M., Konieczny K., Wykorzystanie technik membranowych w uzdatnianiu wody do picia, Cz. II. Usuwanie związków organicznych, *Technologia Wody*, 2, 2010, 15-31
- [19] Kusvuran E., Erbatur O., Degradation of aldrin in desorbed system using advanced oxidation process: comparison of the treatment methods, *Journal of Hazardous Materials*, 106B, 2004, 115-125
- [20] Dessouki A.M., Aly H.F., Sokker H.H., The use of gamma radiation for removal of pesticides from wastewater, *Czechoslovak Journal of Physics*, 49, 1999, 521-533
- [21] Bandala E.R., Gelover S., Leal M.T., Arancibia-Bulnes C., Jimenez A., Estrada C.A., Solar photocatalytic degradation of aldrin, *Catalysis Today*, 76, 2002, 189-199
- [22] Drzewicz P., Bojanowska-Czajka A., Trojanowicz M., Kulisa K., Nałęcz-Jawecki G., Sawicki J., Listopadzi E., Degradacja pestycydu kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D) w wodzie podczas napromieniowania γ w obecności nadtlenu wodoru, *Mat. konf. Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka*, pod red. M. Janosz-Rajczyk, Konferencje 55, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004, 161-170
- [23] Makles Z., Domański W., Ślady pestycydów – niebezpieczne dla człowieka i środowiska, *Bezpieczeństwo Pracy*, 1, 2008, 5-9
- [24] Makles Z., Świątkowski A., Grybowska S., Niebezpieczne dioksyny, *Arkady*, Warszawa 2001

* *Dr hab. inż. Maria Włodarczyk-Makuła, prof. PCz, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Politechnika Częstochowska; e-mail::mwm@is.pcz.czyst.pl*