

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Přírodovědecká fakulta



Odbourávání rezistentních pesticidů
pomocí fotochemické oxidace na polovodičích

Bakalářská práce

Lenka Šítková

Vedoucí práce: Doc. RNDr. Šárka Klementová, CSc.

České Budějovice 2011

Šístková, L. (2011): Odbourávání rezistentních pesticidů pomocí fotochemické oxidace na polovodičích. [Degradation of resistant pesticides by photochemical oxidation on semiconductors, Bc. Thesis, in Czech.] – 27 p., Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

Annotation

The theoretical part of the Bachelor thesis summarizes properties, usage and published results about photocatalytic degradation on semiconductors of two resistant pesticides, atrazine and chlorotoluron.

In the experimental part, results of atrazine photochemical decomposition on titanium dioxide immobilized on glass surface are presented.

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích 12. 12. 2011

.....

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala své školitelce Doc. RNDr. Šárce Klementové, CSc., za vedení práce, cenné rady a připomínky, a zvláště pak za její velkou trpělivost, ochotu a přátelský přístup.

Můj velký dík patří také RNDr. Janu Šímovi, PhD., za jeho ochotu a za zvládnutí metody HPLC.

Dále bych ráda poděkovala svému snoubenci Ondrovi Trojkovi za jeho veškerou jeho podporu, lásku a trpělivost během psaní této práce i za cenné technické rady.

Velmi děkuji také své kamarádce Janince Šandové za ochotnou pomoc s korekturou této práce.

A závěrečný nemalý dík patří celé mé rodině a mým přátelům za neskonalou oporu, kterou v nich mám.

Obsah

1.	Cíle práce	1
2.	Úvod	2
2.1	Princip fotokatalýzy na polovodičích (na TiO_2)	3
2.2	Vysokoučinná kapalinová chromatografie (HPLC).....	5
2.3	Vlastnosti a používání rezistentních pesticidů	6
2.3.1	Vlastnosti a použití atrazinu	7
2.3.2	Vlastnosti a použití chlorotoluronu	9
2.4	Odbourávání pesticidů	10
2.4.1	Fotochemická degradace atrazinu	10
2.3.2	Fotochemická degradace chlorotoluronu	11
3.	Materiál a metody	13
4.	Výsledky	14
4.1	Test vrstev s imobilizovaným TiO_2	14
4.2	Test odbourávání atrazinu na imobilizovaném TiO_2	15
5.	Diskuze	20
6.	Závěr	22
7.	Literatura	23

1. Cíle práce

Cílem této bakalářské práce bylo:

- ✓ seznámit se s mechanismem reakcí při heterogenní fotokatalýze na TiO_2 ,
- ✓ provést literární rešerši o heterogenní fotokatalýze na polovodičích u atrazinu a chlorotoluronu,
- ✓ seznámit se s technikou pokusů při testování degradace substrátu na vrstvách polovodičů v laboratorním měřítku,
- ✓ zvládnout techniku HPLC pro detekci úbytku substrátu při testech degradace.

2. Úvod

Výzkum pesticidů, stanovování jejich množství v různých částech životního prostředí, jejich vliv na zdraví člověka a cesty odbourávání v ekosystémech se v současné době těší poměrně velkému zájmu nejen ze strany vědců, ale i laické veřejnosti. Množství pesticidů hojně využívaných k zemědělským účelům v Evropě, USA i po celém světě se v posledních desetiletích stále zvyšuje, přestože jejich používání negativně ovlivňuje životní prostředí. S touto skutečností se zvyšuje i zájem o toxicitu a stabilitu těchto látek, s čímž souvisí také znečištění ovzduší, vody a půdy těmito syntetickými látkami (Pathirana & Maithreepala, 1997; Evgenidou & Fytianos, 2002; Ghosh et al., 2005; McMurray et al., 2006; Iker et al., 2010). V některých zemích jsou pesticidy používány v množstvích výrazně větších, než je potřebné, což může mít negativní dopad nejen na lidské zdraví, ale i na další živé organismy. Používání snadno rozložitelných druhů pesticidů, tj. látek, které se v přírodě poměrně snadno odbourávají, nezpůsobuje přílišné problémy. Oproti tomu rezistentní pesticidy v místě aplikace přetrvávají dlouhou dobu, protože se jedná o látky stabilní, které jsou v přirozeném prostředí odolné vůči odbourávání (Pelizzetti et al., 1990; Pathirana & Maithreepala, 1997; McMurray et al., 2006). Negativní vliv organických polutantů na živočichy a zdraví lidí je v mnoha případech prokázán (Cooper et al., 2000; Hayes et al., 2002; Hayes et al., 2003; Graziano et al., 2006; Hayes et al., 2006; Suzawa & Ingraham, 2008; Hayes et al., 2010).

Nežádoucí organické polutanty lze z vodních zdrojů a průmyslových odpadů poměrně efektivně odstranit pomocí tzv. moderních oxidačních procesů označovaných AOP (z angl. Advanced Oxidation Processes), přičemž fotochemická degradace na polovodičích je právě jedním z nich (Jardim et al., 1997; Maurino et al., 1999; Héquet et al., 2001; Evgenidou & Fytianos, 2002; Klementová, 2008).

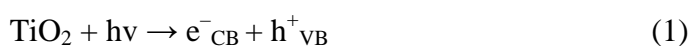
2. 1 Princip fotokatalýzy na polovodičích (na TiO₂)

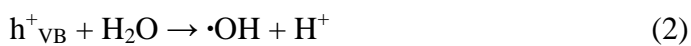
Jedním z možných způsobů eliminace pesticidů z vody, půdy či dalších složek životního prostředí je jejich fotokatalytická degradace na polovodičích (Maurino et al., 1999; Héquet et al., 2001; McMurray et al., 2006). Za vhodných podmínek (použití vhodného katalyzátoru) lze organické polutanty mineralizovat – tj. rozložit na konečné produkty, jako jsou minerální kyseliny, CO₂ a voda (Maurino et al., 1999).

Fotokatalyzované reakce na polovodičích patří mezi fotoiniciované reakce, tedy reakce zahájené absorpcí světelného kvanta v UV nebo VIS oblasti. Fotokatalyzované reakce lze rozdělit na fotokatalyzované reakce homogenní (tedy reaktanty i katalyzátor jsou v jedné, kapalné, fázi) a fotokatalyzované reakce heterogenní, kde katalyzátor tvoří samostatnou fázi. U homogenních fotokatalyzovaných reakcí je absorbované záření využito k tvorbě aktivní formy katalyzátoru (Moore, 1981; Klementová & Wágnerová, 1989).

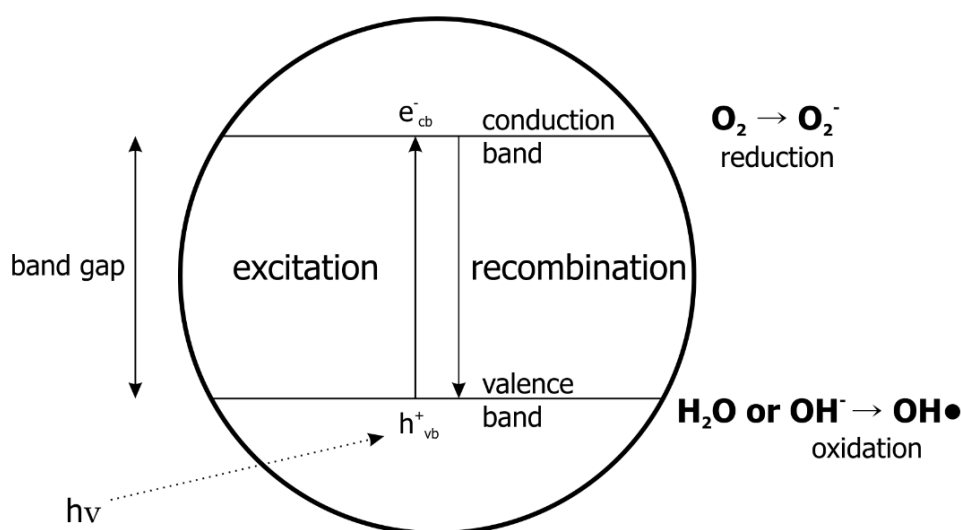
Mechanismus heterogenní fotokatalýzy na polovodičích se skládá z pěti kroků. Prvním krokem je difúze výchozí látky k povrchu katalyzátoru. Ve druhém kroku dochází k adsorpci reaktantu na povrchu katalyzátoru, třetím krokem je fotokatalytická reakce, čtvrtým krokem je desorpce vzniklých produktů z povrchu katalyzátoru a posledním pátým krokem je následné odstranění produktů z oblasti rozhraní (Moore, 1981; Mills & Le Hunte, 1997). Vlastní fotokatalytická reakce nastává v okamžiku, kdy se reaktant nasorbuje na povrch katalyzátoru, a je aktivována fotonem. Polovodič, např. TiO₂, je aktivován UV zářením ze světelného zdroje s příslušnou vlnovou délkou, která závisí na rozdílu energie mezi valenčním (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital) a vodivostním pásem (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital) daného polovodiče. Tento energetický rozdíl mezi valenčním a vodivostním pásem je pro TiO₂ roven hodnotě 3,2 eV (Moore, 1981; Mills & Le Hunte, 1997; Konstantinou et al., 2001), což odpovídá vlnové délce 386 nm. Po aktivaci dochází ke vzniku páru díra–elektron, tedy dvojice kladného (h⁺) a záporného (e⁻) náboje. Tyto náboje mohou pak reagovat s molekulami navázanými na povrchu katalyzátoru za vzniku oxidačních částic – hydroxylových a superoxidových radikálů (EPA Handbook, 1998; Konstantinou et al., 2001; Klementová, 2008).

Jednotlivé děje jsou popsány rovnicemi 1 – 7 (Al-Ekabi et al., 1993; Mills & Le Hunte, 1997).





Mechanismus TiO_2 při fotokatalýze je ilustrován na obr. 1.



Obr. 1: Fotokatalytický mechanismus TiO_2 (převzato z Klementová, in press.)

Minero et al. (1996) prokázal, že atrazin lze degradovat na TiO_2 i viditelnou částí slunečního spektra. Také podle Pathirany a Maithreepaly (1997), kteří se zabývali degradací chlorovaných uhlovodíků, konkrétně 3,4-dichloropropionamidu, lze místo umělého UV záření použít k degradaci pesticidů přirozené sluneční záření. Nicméně ve srovnání s ozařováním sluncem bylo umělé UV záření účinnější, resp. rychlejší – po sedmihodinovém ozařování sluncem se odbouralo 70% polutantu, zatímco při použití umělého UV záření došlo ke kompletní degradaci již za 5 hodin ozařování.

Přirozené sluneční světlo není tedy pro účely fotokatalýzy příliš efektivní, protože jen malá část záření dopadajícího na zemský povrch leží v oblasti využitelné oxidem titaničitým (Denny, 1993).

Metoda ozařování pomocí UV záření se používá k čištění odpadních vod a k úpravě a desinfekci pitné vody (McMurray et al., 2006, Canonica et al., 2008). Kromě toho

se fotokatalytické reakce na polovodičích využívají v oblasti medicíny, např. při likvidaci bakterií, virů a nádorových buněk (Mills & Le Hunte, 1997).

Jako katalyzátory degradačních reakcí se při heterogenní fotokatalýze používají sloučeniny oxidů kovů. Nejčastěji používané jsou výše zmíněný TiO_2 , dále ZnO , WO_3 , (Ollis et al., 1991), CdO nebo kovové chalkogenidy jako CdS , CdSe , WS_2 a MoS_2 (Mills & Le Hunte, 1997).

Nejčastěji používaným fotokatalyzátorem je TiO_2 , který krystalizuje ve třech formách – anatas, rutil a brookit. Anatasová forma TiO_2 ve formě Degussy P25 je nejúčinnější, produkuje nejvíce OH radikálů (EPA Handbook, 1998; Haque et al., 2006). Podle McMurraye et al. (2006) je oxid titaničitý prvotřídním katalyzátorem při úpravě vody a ve formě Degussy P25 je v oblasti fotokatalýzy plošně využíván jako vědecký standard. Mezi jeho ceněné vlastnosti patří vysoká fotoaktivita a fotostabilita, biologická i chemická inertnost, nízká toxicita, snadná dostupnost a nízké pořizovací náklady (Mills & Le Hunte, 1997; EPA Handbook, 1998).

TiO_2 se pro účely heterogenní fotokatalýzy u pesticidů používá ve dvou uspořádáních – jako imobilizovaný na nosiči, např. skle (Lhomme et al., 2005; McMurray et al., 2006), nebo jako vodná suspenze (Héquet et al., 2001; Konstantinou et al., 2001; Oh & Jenks, 2004).

2.2 Vysokoučinná kapalinová chromatografie (HPLC)

Chromatografie patří mezi moderní analytické separační metody, které se používají k izolování dokazované nebo stanovované složky z analyzované směsi nebo k odstranění nežádoucích příměsí analyzovaného roztoku. Klasická kolonová (sloupcová) chromatografie byla dlouhodobě opomíjena za chromatografií papírovou, tenkovrstvou a především plynovou. S nástupem vysokoúčinných kolon a rozvojem chromatografické instrumentace se stala HPLC jednou z klíčových moderních analytických metod, kterými se stanovuje mnoho organických i anorganických látek (Zýka et al., 1988).

Vysokoučinná kapalinová chromatografie je instrumentálně vysoce pokročilou technikou a většina chromatografických analýz se provádí právě v režimu HPLC. Díky použití kolon plněných stacionární fází o malé a dobře definované velikosti částic dosahuje tato separační metoda vysoké účinnosti. Pro dosažení dostatečného průtoku mobilní fáze je

potřeba aplikovat tlak jednotek až desítek MPa. Po nástřiku vzorku analytu do kolony se nejprve utvoří směsný eluční pás a následně dochází na chromatografické koloně k oddělení složek směsi. Po výstupu látky z kolony indikuje detektor jejich přítomnost v eluátu. Při průchodu separované složky kolonou přejde každá její molekula mnohokrát z mobilní (pohyblivé) fáze do fáze stacionární (nepohyblivé) a zpět. Doba, po kterou separovaná látka setrvává v koloně, závisí na intenzitě interakcí (Zýka et al., 1988; Štulík et al., 2005).

V současné době se většina aplikací HPLC provádí na reverzní fázi, tj. mobilní fáze je polární a stacionární fáze má charakter nepolární (Štulík et al., 2005).

Atrazin i chlorotoluron se běžně stanovují chromatograficky pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie nebo chromatografie plynové nebo ve spojení s hmotnostní spektrometrií (Lhomme et al., 2005; McMurray et al., 2006).

2. 3 Vlastnosti a používání rezistentních pesticidů

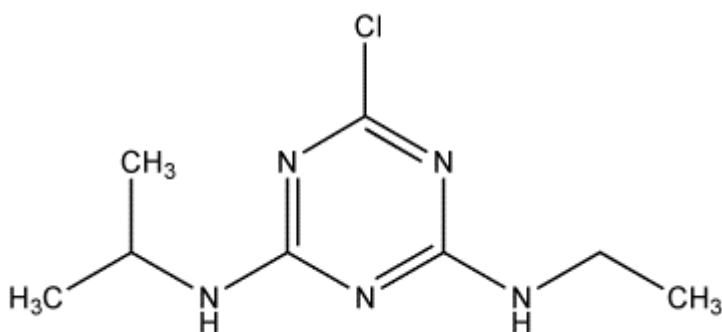
Termín „pesticidy“ označuje jakékoli látky chemické či biologické povahy používané k likvidaci škodlivých nebo nežádoucích organismů – rostlin, živočichů, hub, bakterií a virů (Cremlýn, 1985; McMurray et al., 2006). Pesticidy jsou využívány k ochraně zemědělských, zahradních a lesních rostlin a průmyslových materiálů, používají se při skladování a zpracování zemědělských produktů a uplatnění nacházejí také v oblasti veterinární i humánní, např. při ochraně užitečných zvířat a samotného člověka (Cremlýn, 1985).

Herbicidy jsou specifickou skupinou pesticidů, které se používají především v zemědělství. Slouží k likvidaci plevelů či dalších nežádoucích rostlin, které by mohly konkurovat zemědělsky pěstovaným plodinám. Kromě toho se herbicidy hojně využívají jako prevence zabránění růstu veškeré nežádoucí vegetace (Amorisco et al., 2006).

Mezi jedny z celosvětově nejběžněji používaných a rovněž nejvíce zkoumaných pesticidů se řadí herbicidy ze skupiny s-triazinů, jako jsou především atrazin, simazin a prometryn (Buchholtz, 1963; Kearney et al., 1988; Borio et al., 1998; Evgenidou & Fytianos, 2002; Hayes et al., 2003; Ghosh et al., 2005; Goetz et al., 2009). K neméně používaným a studovaným pesticidům patří také herbicidy na bázi močoviny, obzvláště chlorotoluron, isoproturon a diuron (Amorisco et al., 2005; Lhomme et al., 2005; Amorisco et al., 2006; Haque et al., 2006).

2. 3. 1 Vlastnosti a použití atrazinu

Atrazin, podle systematického názvosloví 2-chloro-4-ethylamin-6-izopropylamin-1,3,5-triazin, je persistentní syntetická látka z chemické skupiny s-triazinů (Evgenidou & Fytianos, 2002; Tomlin, 2003). Jeho molekulová hmotnost (M) je 215,7 g/mol, bod tání 175,8 °C. Vyskytuje se ve formě bezbarvého prášku, jehož rozpustnost ve vodě při 22 °C činí 33 mg/l (Tomlin, 2003). Chemickou strukturu atrazinu uvádí obr. 2.



Obr. 2: Chemická struktura molekuly atrazinu.

Atrazin patří mezi celosvětově nepoužívanější pesticidy, jen v USA se podle odhadů ročně spotřebuje více než 30 000 tun atrazinu (Kearney et al.; 1988, Hayes et al., 2002; Iker et al., 2010), Sass & Colangelo (2006) uvádějí až 70 000 tun ročně. Jako všechny triazinové herbicidy atrazin velmi efektivně inhibuje fotosyntézu, používá se proto k likvidaci širokolistých a travnatých plevelů na plantážích a polích s plošně pěstovanými zemědělskými plodinami, jako je kukuřice, cukrová třtina nebo čirok (Buchholtz, 1963; Minero et al., 1996; McMurray et al., 2006; Goetz et al., 2009).

Poločas rozpadu atrazinu se pohybuje v rozmezí od několika dnů až po několik let, konkrétně v půdě 146 dní a ve vodě 746 dní (Sass & Colangelo (2006). Tato schopnost perzistence molekuly atrazinu je dána přítomností s-triazinového kruhu, který je poměrně stabilní a odolává přirozenému rozkladu (Hayes et al., 2002). Do půdy, ovzduší a povrchových i spodních vod se atrazin dostává splachem ze zemědělsky využívaných polí (Borio et al., 1998; Hayes et al., 2006; Hayes et al., 2010; Goetz et al., 2009; Iker et al., 2010).

Lidé se s atrazinem mohou dostat do styku především pitím kontaminované vody. Atrazin je rychle vstřebáván trávicím traktem, plicemi i neporušenou kůží. Při krátkodobé expozici jsou vyšší dávky atrazinu (od 3 µg/l) neurotoxické, způsobují poruchy srdce, ledvin

a plic, dále zapříčiňují nízký krevní tlak, svalové křeče, ztrátu hmotnosti a poškozování nadledvinek. Při dlouhodobější expozici vyšších dávek atrazinu dochází ke ztrátě hmotnosti, poškození kardiovaskulárního systému, degeneraci svalstva a sítnice. (Graziano et al., 2006; Štumr et al., 2009). Kromě toho je atrazinu připisován možný vznik rakoviny nejen u živočichů, ale i člověka (Graziano et al., 2006; Sass & Colangelo, 2006). Goetz et al. (2009) uvádí, že atrazin se v současné klasifikaci řadí mezi možné karcinogeny. Minero et al. (1996) uvádí, že u potkanů vystavených působení atrazinu, simazinu a cyanazinu vznikaly nádory na prsních žlázách; současně poukazuje na epidemiologické studie, ze kterých vyplývá, že tyto pesticidy mohou přispívat k vyššímu riziku vzniku rakoviny prsu u žen.

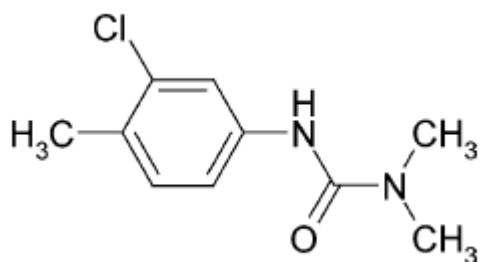
Škodlivé účinky atrazinu se projevují již při nízkých dávkách. Velké množství studií (Cooper et al., 2000; Hayes et al., 2002; Hayes et al., 2003; Hayes et al., 2006; Suzawa & Ingraham, 2008; Hayes et al., 2010) upozorňuje, že tyto rezistentní polutanty se i při nízkých koncentracích chovají v těle nižších i vyšších obratlovců jako endokrinní disruptory, tj. způsobují poruchy hormonálního systému, mohou ovlivňovat vývoj pohlaví jedince a také poškozují imunitní systém. Cooper et al. (2000) demonstroval na samicích potkanů, že atrazin poškozuje hormonální řízení zrání vajíček tím, že mění hladinu luteinizačního hormonu a sekreci prolaktinu. Hayes et al. (2002, 2003) ve svých studiích uvádějí, že atrazin již od koncentrace 0,1 ppb snižoval u larválních stadií drápatky vodní (*Xenopus laevis*) a skokana levhartího (*Rana pipiens*) hladinu samčího pohlavního hormonu testosteronu a negativně ovlivňoval vývoj gonád. Vznikali tak feminizovaní samci, což mělo za následek celkový pokles populace těchto obojživelníků. Podobnými následky trpěli i dospělci obojživelníků vystavených působení atrazinu, u samců došlo k chemické kastraci, což se projevilo sníženou hladinou testosteronu, zmenšenými pohlavními žlázami, potlačeným sexuálním chováním, sníženou produkcí spermatu a poklesem fertility (Hayes et al., 2010). S negativním působením atrazinu je v poslední době spojována také neplodnost u žen (Suzawa & Ingraham, 2008).

Pro evropské země byla stanovena limitní koncentrace obsahu atrazinu v pitné vodě na hodnotu 0,1 ppb (Minero et al., 1996; Ghosh et al., 2005). Vzhledem k tomu, že za situace, kdy je atrazin v zemědělství i jiných oborech masově používán, není možné udržet jeho koncentraci ve vodách na předepsané maximální hladině a zabránit tak kontaminaci vody, vyhlásila Evropská unie (EU) od října 2003 zákaz jeho používání (Sass & Colangelo, 2006). V České republice je atrazin zakázán od 1. 8. 2005 (Štumr et al., 2009). Na rozdíl od EU americká Agentura ochrany životního prostředí (EPA) v říjnu 2003 další

používání atrazinu schválila (Sass & Colangelo, 2006). Ačkoli tedy i v USA a dalších zemích je atrazin spojován se vznikem reprodukčních abnormalit, vyšším rizikem rakoviny a snížené imunity u obratlovců, zůstává stále běžně používaným pesticidem, kterým se ošetřují zemědělská pole, trávníky, zahrady i městské parky (Hayes et al., 2002; Suzawa & Ingraham, 2008; Goetz et al., 2009). K hubení plevelů je používán již přes 40 let a v současné době jej stále používají zemědělci ve více než 80 zemích světa. Přestože jej lze kvůli jeho perzistentní povaze dlouhodobě detekovat v podzemních i povrchových vodách, je v mnoha zemích stále podceňován a považován za relativně neškodnou látku (Hayes et al., 2002; Goetz et al., 2009).

2. 3. 2 Vlastnosti a použití chlorotoluronu

Chlorotoluron, dle systematického názvosloví 3-(3-chloro-4-methylfenyl)-1,1-dimethylurea, je jedním ze zástupců chemické skupiny fenyl-močovinových herbicidů. Jedná se o látku s molekulární hmotností (M) 212,68 g/mol a bodem tání při 148,1 °C. Vyskytuje se ve formě bílého prášku, jehož rozpustnost ve vodě při 25 °C je 74 mg/l (Tomlin, 2003; Amorisco et al., 2006). Chemická struktura chlorotoluronu je uvedena na obr. 3.



Obr. 3: Chemická struktura molekuly chlorotoluronu.

Deriváty močoviny se jako herbicidy začaly používat po 2. světové válce (Khadrani et al., 1999) a dnes se také řadí k jedněm z nejpoužívanějších pesticidů – např. ve Francii se za rok 2000 spotřebovalo 5033 tun chlorotoluronu (Lhomme et al., 2005). Stejně jako atrazin působí i chlorotoluron jako inhibitor fotosyntézy a do rostlin se z půdy dostává skrze jejich kořeny. Používá se hlavně k ošetření polí, kde se pěstují zejména ječmen, pšenice, kukuřice a sója. Kromě toho nachází fenyl-močovinové herbicidy využití také v ošetřování

nezemědělských ploch – např. parků nebo ploch kolem železničních tratí (Tomlin, 2003; Amorisco et al., 2006).

Poločas rozpadu chlorotoluronu v půdě je cca 30-40 dní, ve vodě více než 200 dní. Negativním důsledkem používání chlorotoluronu a močovinových herbicidů obecně je pak jejich následné znečišťování povrchových i podzemních vodních zdrojů, což má za následek ohrožení života nejen vodních organismů, ale i zdraví člověka. (Tomlin, 2003; Lhomme et al., 2005).

2. 4 Odbourávání herbicidů

Rezistentní pesticidy jsou takové pesticidy, které jsou odolné vůči biodegradacím procesům a v případě kontaminace zůstávají v přírodě poměrně dlouhou dobu. Fotochemická degradace představuje možnost odbourávání těchto látek (Pelizzetti et al., 1990; Jardim et al., 1997; Khadrani et al., 1999; Héquet et al., 2001; Amorisco et al., 2006; McMurray et al., 2006).

2. 4. 1 Fotochemická degradace atrazinu

Kontaminace atrazinem se týká převážně pitné vody, ze které je následně potřeba organické polutanty vhodnou úpravou odstranit – nabízí se oxidace za použití ozonu či H_2O_2 , adsorpce na aktivní uhlí nebo fotochemická degradace (Kearney et al., 1988; Maurino et al., 1999; Héquet et al., 2001; Evgenidou & Fytianos, 2002). Použitím vhodného katalyzátoru lze při fotochemické degradaci polutanty obsahující triazinový kruh přeměnit, případně mineralizovat, tj. rozložit až na CO_2 , vodu a anorganické ionty (Minero et al., 1996,).

Podle jiných autorů (Pelizzetti et al., 1990; McMurray et al., 2006) jsou triazinové herbicidy jedinou skupinou pesticidů, která je odolná vůči celkové fotochemické mineralizaci, tj. ani po použití fotochemické degradace nedochází k jejich úplnému odstranění. V případě atrazinu vzniká jako konečný produkt stabilní kyselina kyanurová (2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazin), která vykazuje nižší toxicitu než samotný atrazin. Ze studie Oha a Jenkse (2004), kteří se zabývali degradací kyseliny kyanurové, však vyplývá,

že po přidání fluoridových iontů k suspenzi TiO_2 je možné kyselinu kyanurovou dále rozložit a dosáhnout celkové mineralizace s-triazinů.

Minero et al. (1996) studoval degradaci atrazinu v poloprovozním průtokovém reaktoru s použitím slunečního světla jako zdroje záření a s přidavkem peroxidisíranu. Za těchto podmínek bylo dosaženo odstranění 98 % atrazinu za 6 minut, přeměna 90 % původního atrazinu na relativně netoxický trihydroxyderivát (kyselinu kyanurovou) proběhla za 2 hodiny.

Konstantinou et al. (2001) se zabýval degradací atrazinu a dalších s-triazinových herbicidů ve vodné suspenzi TiO_2 a za použití simulovaného slunečního záření. Zjistil, že produkty degradace vznikají dealkylací, dechlorací a oxidací (hydroxylací) původního atrazinu. Degradace atrazinu probíhala podle kinetiky 1. řádu.

Héquet et al. (2001) studoval odbourávání atrazinu na TiO_2 jednak při ozařování středotlakou rtuťovou výbojkou s jodidem thalným, která poskytuje poměrně široký UV pás v rozmezí 220 – 400 nm, a jednak při ozařování touže výbojkou s odfiltrovaným zářením o vlnových délkách kratších než 290 nm (za účelem imitace UV části spektra slunečního záření). Studie se zabývá vlivem množství TiO_2 , pH a rozpouštědla, což byla buď ultračistá voda nebo přírodní voda z řeky Rhône. Nejvyšší účinnost byla zjištěna při pH rovném 6 a koncentraci TiO_2 rovné 500 mg/l s použitím přírodní vody jako reakčního média (poločas reakce byl 20 min).

McMurray et al. (2006) se zabýval odbouráváním atrazinu za použití imobilizovaného TiO_2 a UVA záření ve fotoreaktoru. Při degradaci atrazinu vzniklo velké množství produktů, mezi nimi např. 2-hydroxyatrazin, desethylatrazin nebo desizopropylatrazin, a jako konečný produkt byla nalezena kyselina kyanurová. Bylo zjištěno, že degradace atrazinu sledovala kinetiku 1. řádu a že rychlost reakce závisí na množství katalyzátoru, přičemž optimální množství katalyzátoru bylo 1,1 mg/l.

2. 4. 2 Fotochemická degradace chlorotoluronu

Biodegradace fenylo-močovinových herbicidů je velmi pomalý a neefektivní proces. Bylo zjištěno, že biotransformací chlorotoluronu, isoproturonu a diuronu půdními bakteriemi *Arthrobacter* sp. N2 vznikají substituované aniliny, jejichž toxicita je 100 – 600krát vyšší než toxicita původních pesticidů (Tixier et al., 2002). Efektivnější možností

odbourávání chlorotoluronu, fotochemickou degradací, se zabývají různé studie, např. Lhomme et al., 2005; Amorisco et al., 2006; Haque et al., 2006.

Amorisco et al. (2006) použil k degradaci chlorotoluronu UV záření s vlnovou délkou 240 nm a zjistil, že docházelo jednak k demethylaci dusíkové skupiny na postranním řetězci a jednak k substituci chloru a methylové skupiny na aromatickém jádře hydroxylovými skupinami.

K podobnému závěru vedla studie Klementové a Zemanové (2008) v níž byla pozorována symetrická závislost úbytku chlorotoluronu a přírůstku chloridových iontů vzniklých odštěpením chloru z aromatického jádra, a to při ozáření světlem o vlnové délce 254 – 350 nm. Za použitých experimentálních podmínek nebyla pozorována závislost na pH v rozsahu pH od 2 do 11.

Lhomme et al. (2005) zkoumal fotokatalytické odbourávání chlorotoluronu za přítomnosti imobilizovaného TiO_2 jako katalyzátoru a při ozáření UV-zářením o vlnové délce 365 nm. Studie se zabývá vlivem počáteční koncentrace, adsorpční kapacity a formou použitého oxidu titaničitého. Zjistil, že rychlost degradace je ovlivněna provozními podmínkami a geometrií reaktoru. V analýze produktů a meziproductů bylo zjištěno, že hydroxylové radikály atakovaly aromatický kruh a methylové skupiny na kruhu.

Haque et al. (2006) studoval degradaci chlorotoluronu ve vodném roztoku TiO_2 s použitím UV záření o vlnové délce 320 nm. Experiment byl proveden za různých podmínek, jako jsou typ TiO_2 (Degussa P25, Hombikat UV100 a Millenium Inorganic PC500), koncentrace TiO_2 , koncentrace substrátu, teplota, pH a také v přítomnosti různých oxidačních činidel (O_2 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KBrO_3). TiO_2 byl nejúčinnější ve formě Degussy P25. Bylo zjištěno, že použití TiO_2 je závislé na pH, protože v zásaditém prostředí probíhala reakce pomaleji, a že přidávaná elektrofilní činidla zvyšují rychlost reakce. Zjistil, že degradace může probíhat třemi způsoby. Jednak jsou na aromatickém kruhu hydroxylovou skupinou substituovány chloridové ionty nebo methylová skupina, a jednak z chlorotoluronu vzniká 3-chloro-4-methylaniln.

3. Materiál a metody

Atrazin (2-chloro-4-ethylamin-6-izopropylamin-1,3,5-triazin) v čistotě 97,0 % byl získán od Labor Dr. Ehrenstorfer (Německo). Zásobní roztoky atrazinu byly připraveny dvojího typu: a) rozpuštěním 10,6 mg atrazinu v cca 9 ml methanolu (Fluka, čistota pro HPLC), doplněno deionizovanou ultračistou vodou na 200 ml, b) rozpuštěním 5 mg atrazinu v cca 60 ml deionizované ultračisté vody, doplněno na 100 ml, ponecháno rozpouštět 3 dny, aby se vytvořil nasycený roztok a poté přefiltrováno přes mikrofiltr 0,45 μ l (Chromafil A-45/25). Deionizovaná ultračistá voda byla připravena na zařízení Premier CDP 6920 (USA). Míchání při ozařování bylo zajištěno pětimístnou magnetickou míchačkou IKA RO 5. Zásobní roztok barviva Acid Orange 7 byl poskytnut Mgr. Z. Michalčíkem z TU Liberec. Absorpční spektra byla měřena UV/VIS spektrofotometrem Shimadzu UV-1601.

Pro ozařování byly 5 ml podíly zásobního roztoku atrazinu napipetovány do odpařovacích misek s rovným dnem o průměru 40 mm. Do každé misky byla vložena vrstva TiO_2 na skle o rozměru 2 x 2,5 cm (sklem dolů, vrstvou nahoru) a magnetické míchadlo o délce 8 mm potažené teflonem tak, aby k míchání docházelo vedle vrstvy. TiO_2 imobilizovaný na mikroskopických podložních sklech byl poskytnut pracovníkem VŠCHT Praha. Jednotlivé vzorky byly ozařovány lampou Philips TL-D 15W/08 (Holandsko), která emituje záření o vlnových délkách 350 – 410 nm s maximem u 360 nm a která byla umístěna v držáku s válcovitým zrcadlem z leštěného hliníkového plechu.

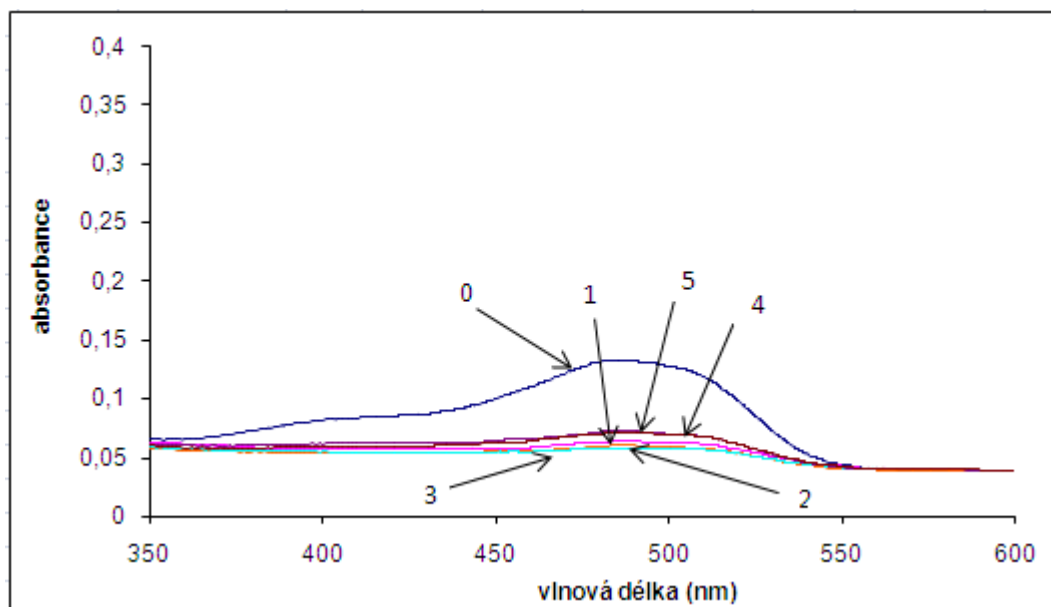
Světelný výkon lampy byl měřen pomocí měřáku Lutron UV light meter UVA 365.

HPLC byla provedena pomocí vysokotlaké pumpy ConstaMetric 3200, UV detektoru Delta Chroma UVD 200 (Watrex) a kolony C18 Reprosil 100, 250 x 4 mm, naplněnou částicemi o velikosti 5 μ m. Vzorky byly do přístroje dávkovány pomocí mikrostříkačky Hamilton po 100 μ l metodou přeplněné smyčky. UV detektor byl nastaven na 230 nm, průtok byl udržován na hodnotě 1 ml/min. Mobilní fáze byly připraveny z methanolu a deionizované ultračisté vody v poměrech 70 : 30, 65 : 35 a 60 : 40. Odplynění mobilních fází bylo provedeno ultrazvukovou lázní Netz K2. Chromatografická data byla získána v programu ClarityLite.

4. Výsledky

4.1 Test vrstev s imobilizovaným TiO₂

Použité vrstvy s imobilizovaným TiO₂ byly testovány na možnost opakovaného použití. Test byl proveden tak, že vrstva byla 1 hodinu ozařována v přítomnosti testovacího barviva Acid Orange 7, poté byl změřen úbytek absorbance roztoku barviva a vrstva byla opláchnuta a ponořena do čerstvého roztoku testovacího barviva a znovu provedeno ozáření a stanovení úbytku absorbance barviva. Celkem byla vrstva použita pětkrát, vždy s čerstvým roztokem testovacího barviva. Výsledky absorpčního spektra testovacího barviva jsou ukázány na obr. 4.



Obr. 4: Test opakovatelnosti použitelnosti vrstvy TiO₂: 0 – neozářený vzorek, 1 – 1x ozářená vrstva, 2 – 2x ozářená vrstva, 3 – 3x ozářená vrstva, 4 – 4x ozářená vrstva, 5 – 5x ozářená vrstva.

Z obrázku je patrné, že i po opakovaném ozařování byl úbytek absorbance prakticky shodný s úbytkem po prvním použití vrstvy. Procentuální úbytky pro jednotlivé testy a celková doba ozáření jsou shrnuty v tab. 1.

Tab. 1: Procentuální úbytek testovacího barviva Acid Orange 7 při vlnové délce 484 nm.

Vzorek č.	Celková doba ozařování (h)	Počet vložení TiO ₂ do čerstvých roztoků AO7	Úbytek barviva (%)
0	0	1	0
1	1	1	78
2	2	2	83
3	3	3	85
4	4	4	69
5	5	5	71

Z tabulky je vidět, že úbytek barviva mezi jednotlivými pokusy kolísal, ale nevykazoval trend nižšího úbytku s prodlužující se dobou ozařování vrstvy.

V dalším kroku byla testována účinnost lampy v místech jednotlivých pozic na pětimístné magnetické míchače, výsledky jsou shrnuty v tab. 2.

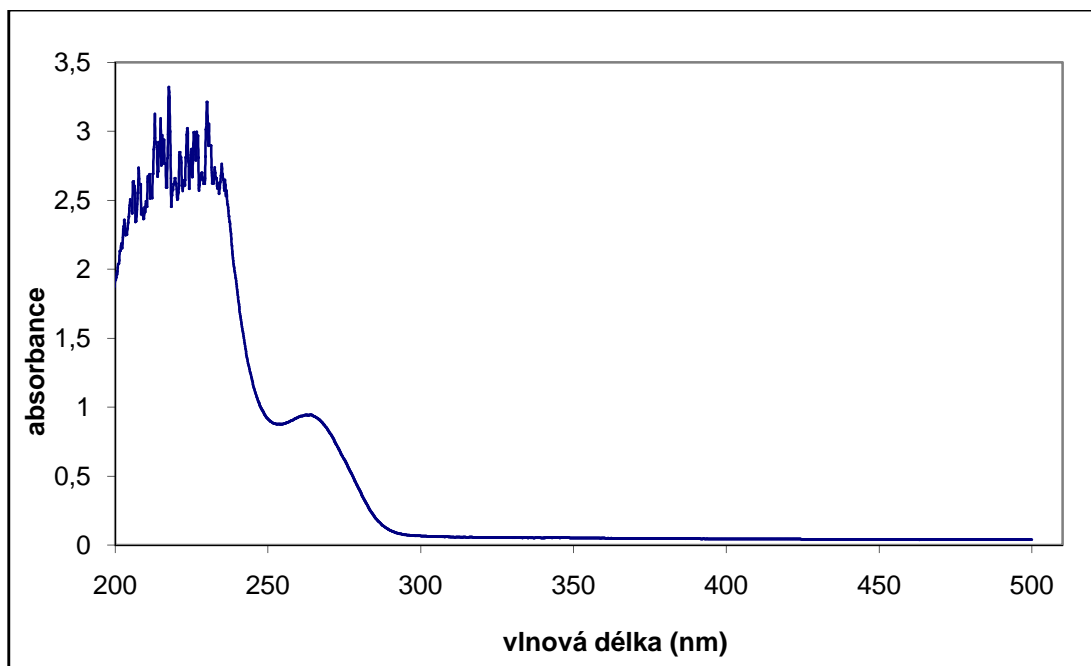
Tab. 2: Světelný výkon lampy.

Pozice č.	Výkon lampy (mW/cm ²)
1	1,04
2	1,74
3	1,81
4	1,68
5	1,13

Z tabulky je patrné, že nejvyšší světelný výkon má lampa uprostřed, tedy na třetí pozici na míchače. Světelný výkon na vedlejších pozicích (2. a 4.) se od prostřední pozice liší jen málo, na krajních pozicích na magnetické míchače je ale výkon zřetelně nižší.

4. 2 Test odbourání atrazinu na vrstvě s imobilizovaným TiO₂

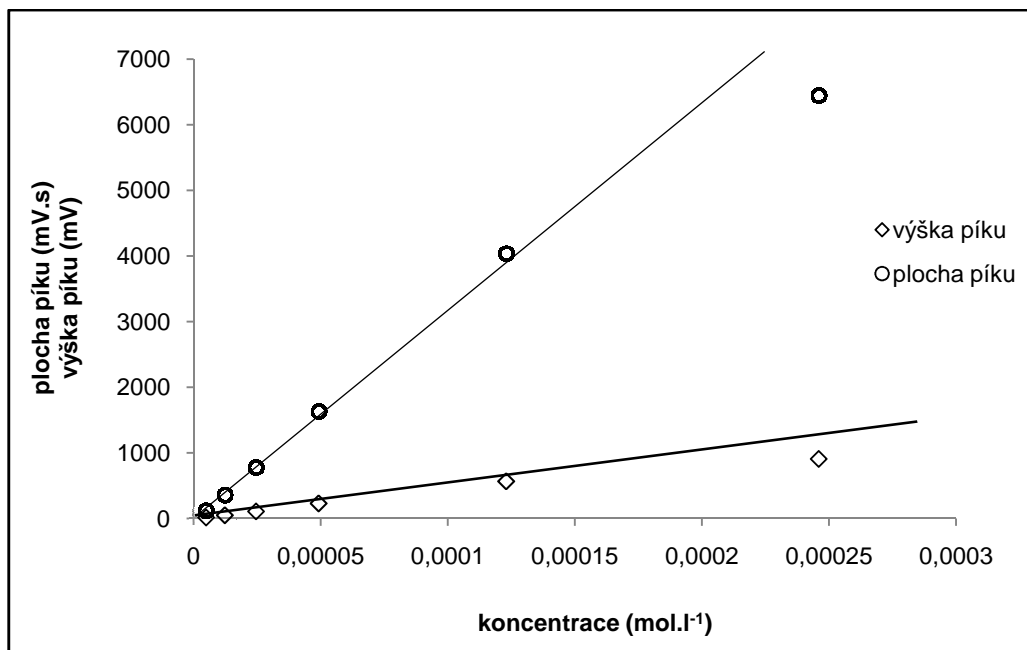
Jak plyne z absorpčního spektra, atrazin absorbuje záření v UV oblasti vlnových délek nižších než 285 nm (viz obr. 5).



Obr. 5: Absorpční spektrum atrazinu.

Z uvedeného obr. je patrné, že maximálních hodnot absorpce atrazin dosahuje v rozmezí 210-230 nm a záření vlnových délek nad 290 nm již neabsorbuje.

Pro chromatografické stanovení atrazinu byla použita detekce při 230 nm. Kalibrační křivku HPLC stanovení atrazinu znázorňuje obr. 6.



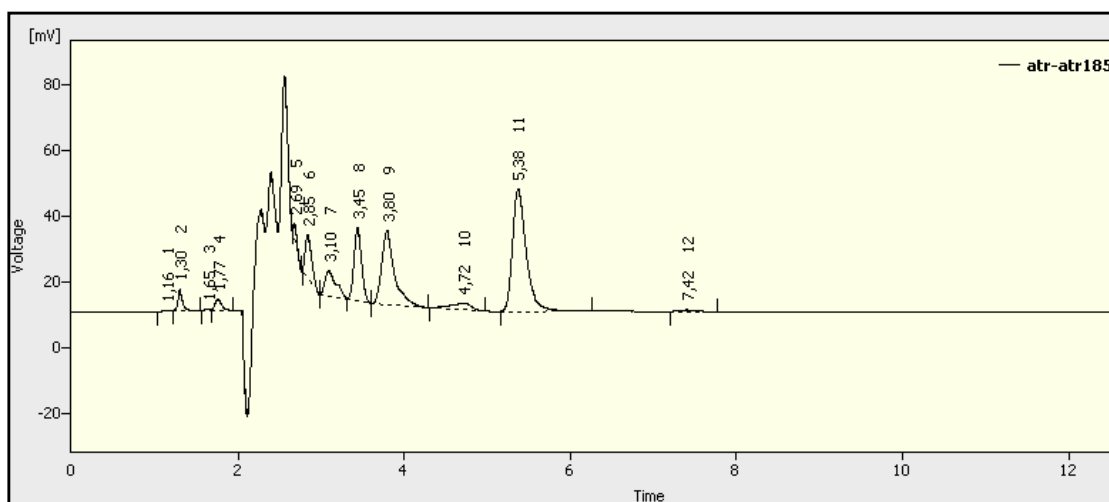
Obr. 6: Kalibrační křivka roztoku atrazinu (s počáteční koncentrací atrazinu $2,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

Při konstrukci kalibrační křivky byly vyneseny naměřené hodnoty ploch a výšek píků proti odpovídající koncentraci. Jak je z obr. 6 patrné, odezva je lineární v rozmezí koncentrací $0 - 0,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, koncentrace neozářeného vzorku leží mimo oblast lineární přímky.

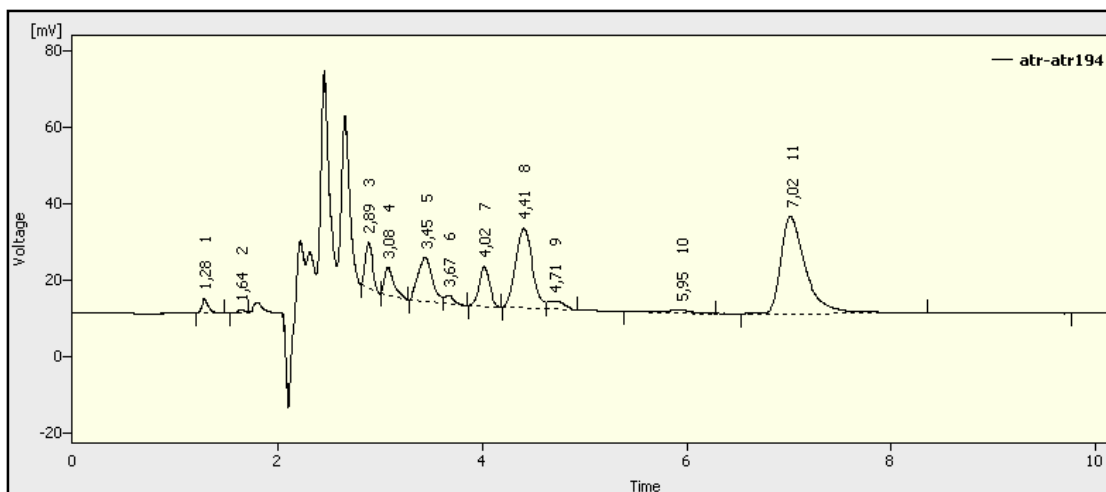
Atrazin byl ozařován jednak v roztoku methanol – voda, jednak v čistém vodném roztoku, detekce byla prováděna pomocí HPLC.

U roztoku atrazinu připraveného rozpuštěním atrazinu v malém množství (cca 10 % výsledného objemu) methanolu a naředěném na výsledný požadovaný objem vodou nebyla pozorována žádná reakce.

U roztoku atrazinu rozpuštěného ve vodě a přefiltrovaného přes mikrofiltr 0,45 μl k odbourání atrazinu došlo, ale píky produktů nebyly při HPLC dobře oddělené. Kvůli lepšímu rozlišení jednotlivých píků byly použity jiné mobilní fáze methanol – voda v poměrech 65 : 35 a 60 : 40. Rozdělení píků v mobilních fázích o různém složení znázorňují obr. 7 a 8.

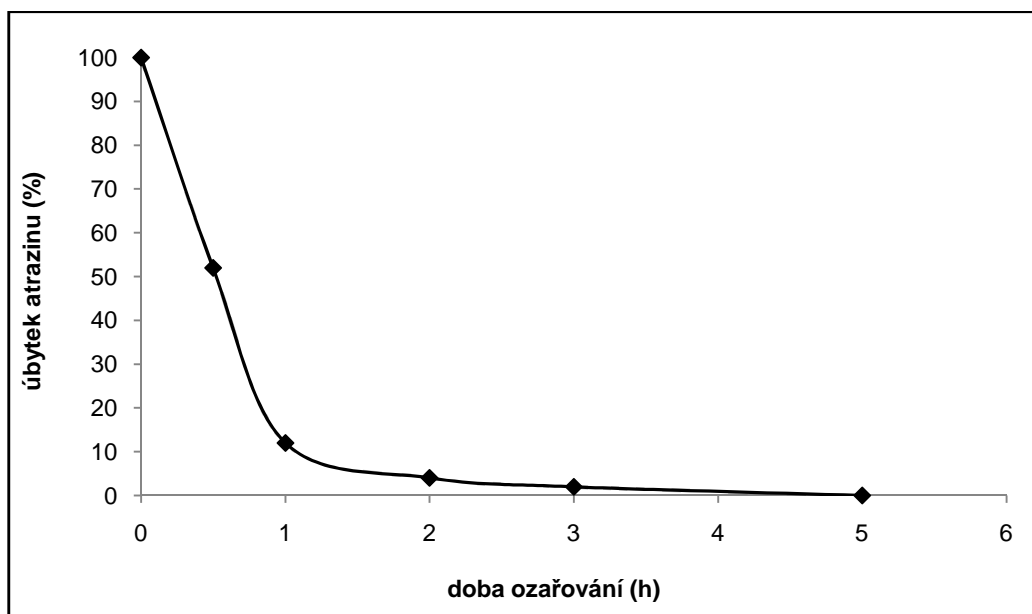


Obr. 7: HPLC chromatogram atrazinu ozařovaného 1 hodinu – použita mobilní fáze v poměru 65 : 35.



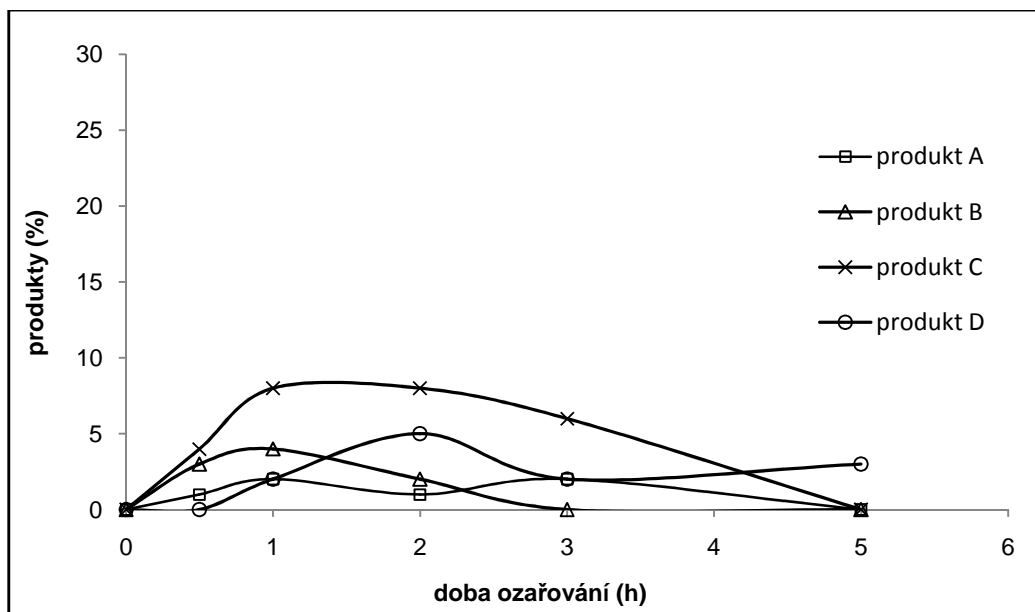
Obr. 8: HPLC chromatogram atrazinu ozařovaného 1 hodinu – použita mobilní fáze v poměru 60 : 40.

Grafické znázornění úbytku atrazinu ukazuje obr. 9, tvorbu jednotlivých produktů demonstuje obr. 10.



Obr. 9: Úbytek atrazinu při ozařování v přítomnosti TiO_2 .

Z obr. 9 je vidět velmi výrazný pokles koncentrace atrazinu v průběhu 1. hodiny ozařování, cca na 10 % původní hodnoty. Po vyhodnocení křivky odbourávání atrazinu byla zjištěna rychlostní konstanta o velikosti $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.



Obr. 10: Vznik jednotlivých produktů při ozařování v přítomnosti TiO_2 .

Obr. 10 ilustruje, že při ozařování se tvoří řada produktů, některé vznikají hned v prvních fázích ozařování – produkty A, B a C se tvoří již v prvních 30 minutách, produkt D vzniká v první hodině ozařování.

Pro vyjádření zastoupení produktů byl použit předpoklad stechiometrie odbourání atrazinu ku vzniku produktů 1 : 1 a předpoklad rovnosti absorbancí při detekční vlnové délce při HPLC analýze.

5. Diskuze

Test opakovatelnosti použitelnosti vrstvy prokázal, že použité vrstvy byly reaktivní i po 5 hodinách ozařování a lze je pro experimenty používat opakovaně.

Kalibrační křivka v rozsahu koncentrací $0 - 2,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ je lineární pouze v rozsahu $0 - 0,12 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, poté (pro nejvyšší hodnotu $2,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) dochází k jejímu odchýlení. Píšková (2003) ve své magisterské práci uvádí rozsah koncentrací $0 - 50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, což odpovídá rozsahu koncentrací $0 - 2,32 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Měření světelného výkonu lampy (viz tab. 2) ukázalo, že nejvyšší světelný výkon má lampa uprostřed, tedy nad třetí pozicí na míchačce. Světelný výkon na vedlejších pozicích (2. a 4.) se od prostřední pozice liší jen málo, na krajních pozicích na magnetické míchačce je ale výkon zřetelně nižší – cca polovina výkonu prostřední pozice. Ideální by zřejmě bylo ozařovat pouze na prostředních třech pozicích nebo provádět ozařování s delší lampou. Nicméně vzhledem k tomu, že při testování opakovatelnosti použití vrstev byly vrstvy ozařovány na pozicích 1 – 5 v tom pořadí, v němž jsou uvedeny v tab. 1, je zjevné, že množství fotonů dopadajících na vrstvu není limitujícím faktorem pro rychlost reakce, a je tedy možné využívat i pozice 1 a 5 i při stávající délce lampy.

Odbourání atrazinu na imobilizovaném TiO_2 je velmi efektivní, již po 1 hodině ozařování se odbouralo 90 % atrazinu. Odbouráváním vzniká celá řada produktů, lze očekávat, že mezi nimi budou např. 2-hydroxyatrazin, desethylatrazin a desizopropylatrazin, případně kyselina kyanurová. Potvrzení by bylo možné metodou LC – MS, tj. metodou kapalinové chromatografie s hmotnostním spektrofotometrem jako detektorem. Bylo by zajímavé zjistit, zda při degradaci dochází k úbytku organického uhlíku, tj. mineralizaci až na CO_2 . V dříve provedených experimentech jiných autorů (Pelizzetti et al., 1990; Héquet et al., 2001; McMurray et al., 2006) nebyla kompletní mineralizace na CO_2 a vodu u atrazinu pozorována, konečným stabilním produktem byla vždy kyselina kyanurová. Oh & Jenks (2004) naopak zjistili, že přidáním fluoridových iontů k suspenzi TiO_2 lze celkové mineralizaci atrazinu dosáhnout. Lze tedy společně s některými autory (Pelizzetti et al., 1990; Héquet et al., 2001; McMurray et al., 2006) konstatovat, že fotochemická degradace na polovodičích, konkrétně na TiO_2 , může být možnou a poměrně efektivní a perspektivní metodou při odstraňování organických polutantů ze životního prostředí a zvláště při úpravě pitné vody.

Při ozařování roztoku, který obsahuje stopy methanolu, nebyla v mých experimentech pozorována žádná reakce. Vysvětlením může být skutečnost, že methanol může při fotochemických reakcích na polovodičích reagovat jako lapač (z angl. scavenger) vznikajících děr (h^+) a tím bránit vzniku hydroxylových radikálů (Mills & Le Hunte, 1997), které způsobují oxidaci organických polutantů.

Bylo zjištěno, že mobilní fáze o složení methanol – voda v poměru 70 : 30 používaná při HPLC analýze samotného atrazinu není vhodná pro analýzu reakční směsi po ozáření na TiO_2 , neboť jednotlivé píky produktů od sebe nejsou dobře odděleny. Dostatečně dobré rozlišení píků neposkytla ani mobilní fáze v poměru 65 : 35. Použitím mobilní fáze v poměru 60 : 40 bylo dosaženo lepších výsledků, přesto by bylo vhodné vyzkoušet další mobilní fázi (případně fáze) s ještě vyšším podílem polárnější komponenty, tj. vody. Píky, které se eluovaly těsně po nástřiku vzorku, nejsou stále dobře oddělené, proto nemohly být zahrnuty do vznikajících produktů. Je to v souladu s předpokladem, že produkty degradace (např. 2-hydroxyatrazin, desethylatrazin, deizopropylatrazin, kyselina kyanurová) jsou polárnějšího charakteru než původní atrazin.

Dle některých autorů (Pelizzeti et al., 1990; Héquet et al., 2001; Konstantinou et al., 2001; McMurray et al., 2006) probíhá degradace atrazinu na TiO_2 podle kinetiky 1. řádu. Po vyhodnocení křivky odbourávání atrazinu za tohoto předpokladu byla zjištěna rychlostní konstanta o velikosti $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

6. Závěr

- ✓ Testem opakovatelnosti použitelnosti vrstvy bylo prokázáno, že vrstvy s imobilizovaným TiO₂ lze s úspěchem používat opakovaně.
- ✓ Odbourání atrazinu rozpuštěného ve vodě s malým podílem methanolu neproběhlo.
- ✓ Degradace na imobilizovaném TiO₂ je efektivní, po 1 hodině ozařování se odbouralo 90 % přítomného atrazinu. Byla zjištěna rychlostní konstanta 1. řádu o velikosti $1,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.
- ✓ Odbouráváním atrazinu vzniká řada produktů, k jejichž rozdělení pomocí HPLC je potřebná mobilní fáze s vysokým podílem polárnější komponenty (H₂O).

7. Literatura

Al-Ekabi H., Butters B., Delany D., Holden W., Powell T. & Story J. (1993): The photocatalytic destruction of gaseous trichloroethylene and tetrachloroethylene over immobilized titanium dioxide. *Photocatal. Purific. Treatm. Wat. Air*, 719-725. In „EPA Handbook“, 1998. Advanced Photochemical Oxidation Processes. EPA |625| R-98| 004. Washington DC.

Amorisco A., Losito I., Palmisano F. & Zambonin P. G. (2005): Photocatalytic degradation of the herbicide isoproturon: characterisation of by-products by liquid chromatography with electrospray ionisation tandem mass spektrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **19**, 1507–1516.

Amorisco A., Losito I., Carbonara T., Palmisano F. & Zambonin P. G. (2006): Photocatalytic degradation of phenyl-urea herbicides chlortoluron and chloroxuron: characterization of the by-products by liquid chromatography coupled to electrospray Ionization tandem mass spektrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **20**, 1569–1576.

Borio O., Gawlik B. M., Bellobono I. R. & Muntau H. (1998): Photooxidation of prometryn and prometon in aqueous solution by hydrogen peroxide on photocatalytic membranes immobilising titanium dioxide. *Chemosphere*, **37**, 975-989.

Buchholtz K. P. (1963): Use of atrazine and other triazine herbicides in control of quackgrass in corn fields. *Weeds*, **11**, 202-205.

Canonica S., Meunier L. & Von Gunten U. (2008): Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. *Wat. Res.*, **42**, 121-128.

Cooper R. L., Stoker T. E., Tyrey L., Goldman J. M. & McElroy W. K. (2000): Atrazine disrupts the hypothalamic control of pituitary-ovarian function. *Toxicological Sciences*, **53**, 297-307.

Cremlyn R. (1985): *Pesticidy*. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha, str. 7.

Denny M. W. (1993): Light in Air and Water. In „*Air and Water*“. Princeton Univ. Press, Princeton, str. 221-252.

EPA Handbook (1998): Advanced Photochemical Oxidation Processes. EPA [625] R-98| 004. Washington DC.

Evgenidou E. & Fytianos K. (2002): Photodegradation of triazine herbicides in aqueous solutions and natural waters. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 6423-6427.

Ghosh P. K., Philip L. & Bandyopadhyay M. (2005): Management of atrazine bearing wastewater using an upflow anaerobic sludge blanket reactor - adsorption system. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, **9**, 212-221.

Goetz V., Cambon J. P, Sacco D. & Plantard G. (2009): Modeling aqueous heterogeneous photocatalytic degradation of organic pollutants with immobilized TiO₂. *Chem. Eng. Proc.*, **48**, 532-537.

Graziano N., McGuire M. J., Roberson A., Adams C., Jiang H. & Blute N. (2006): 2004 National atrazine occurrence monitoring program using the abraaxis ELISA method. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1163-1171.

Haque M. M., Muneer M. & Bahnemann D. W. (2006): Semiconductor-mediated photocatalyzed degradation of a herbicide derivative, chlorotoluron, in aqueous suspensions. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 4765-4770.

Hayes T. B., Collins A., Lee M., Mendoza M., Noriega N., Stuart A. A. & Vonk A. (2002): Hermaphroditic, demasculinized frogs after exposure to the herbicide atrazine at low ecologically relevant doses. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **99**, 5476-5480.

Hayes T. B., Haston K., Tsui M., Hoang A., Haeffele C. & Vonk A. (2003): Atrazine-induced hermaphroditism at 0.1 ppb in american leopard frogs (*Rana pipiens*): Laboratory and field evidence. *Environ. Health Perspect*, **111**, 568-575.

Hayes T. B., Case P., Chui S., Chung D., Haeffele C., Haston K., Lee M., Mai V. P., Marjua Y., Parker J. & Tsui M. (2006): Pesticide mixtures, endocrine disruption, and amphibian declines: Are we underestimating the impact? *Environ. Health Perspect.*, **114**, 40-50.

Hayes T. B., Khoury V., Narayan A., Nazir M., Park A., Brown T., Adame L., Chan E., Buchholz D., Stueve T. & Gallipeau S. (2010): Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **107**, 4612-4617.

- Héquet V., Gonzalez C. & Le Cloirec P. (2001): Photochemical processes for atrazine degradation: Methodological approach. *Wat. Res.*, **35**, 4253-4260.
- Iker B. C., Kambesis P., Oehrle S. A., Groves C. & Barton H. A. (2010): Microbial atrazine breakdown in a karst groundwater system and its effect on ecosystem energetics. *J. Environ. Qual.*, **39**, 509-518.
- Jardim W. F., Moraes S. G. & Takiyama M. M. K. (1997): Photocatalytic degradation of aromatic chlorinated compounds using TiO₂: Toxicity of intermediates. *Wat. Res.*, **31**, 1728-1732.
- Kearney P. C., Muldoon M. T., Somich C. J., Ruth J. M. & Voaden D. J. (1988): Biodegradation of ozonated atrazine as a wastewater disposal system. *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 1301-1306.
- Khadrani A., Seigle-Murandi F., Steiman R. & Vroumsia T. (1999): Degradation of three phenylurea herbicides (chlortoluron, isoproturon and diuron) by micromycetes isolated from soil. *Chemosphere*, **38**, 3041-3050.
- Klementová Š. & Wágnerová D. (1989): Photo-initiated oxidations of organic substances in natural waters by molecular oxygen. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.*, **33**, 355-360.
- Klementová Š. (2008): Advanced Photo-oxidation Processes in Technology and Medicine. *Res. J. Chem. Environ.*, **12**, 3-5.
- Klementová Š. & Zemanová M. (2008): UV photochemical degradation of a phenylurea herbicide chlorotoluron. *Res. J. Chem. Environ.*, **12**, 5-11.
- Klementová Š.: A Critical View of the Photoinitiated Degradation of Herbicides. From „*Herbicides*“, ISBN 979-953-307-729-0, in press.
- Konstantinou J. K., Sakellarides T. M., Sakkas V. A. & Albanis T. A. (2001): Photocatalytic degradation of selected s-triazine herbicides and organophosphorus insecticides over aqueous TiO₂ suspensions. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 398-405.
- Lhomme L., Brosillon S., Wolbert D. & Dussaud J. (2005): Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlorotoluron, in water using and industrial titanium dioxide coated media. *Appl. Catal. B: Environ.*, **61**, 227-235.

- Maurino V., Minero C., Pelizzetti E. & Vincenti M. (1999): Photocatalytic transformation of sulfonylurea herbicides over irradiated titanium dioxide particles. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **151**, 329-338.
- McMurray T. A., Dunlop P. S. M. & Byrne J. A. (2006): The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO₂ films. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **182**, 43-51.
- Mills & Le Hunte (1997): An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **108**, 1-35.
- Minero C., Pelizzetti E., Malato S. & Blanco J. (1996): Large solar plant photocatalytic water decontamination: Degradation of atrazine, *Sol. Energy*, **56**, 411-419.
- Moore W. J. (1981): *Fyzikální chemie. 2. nezměněné vydání*, STNL – Nakladatelství technické literatury, Praha, str. 421-422, 508, 861-862.
- Oh Y.-Ch. & Jenks W. S. (2004): Photocatalytic degradation of a cyanuric acid, a recalcitrant species. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **162**, 323-328.
- Ollis D. F., Pelizzetti E. & Serpone N. (1991): Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1522-1529.
- Pathirana H. M. K. K. & Maithreepala R. A. (1997): Photodegradation of 3,4-dichloropropionamide in aqueous TiO₂ suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **102**, 273-277.
- Pelizzetti E., Maurino V., Minero C., Carlin V., Pramauro E., Zerbinati O. & Tosato M. L. (1990): Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1559-1565.
- Příšková V. (2003): Fotolýza triazinových pesticidů a jejich metabolitů. Magisterská práce. BF JU, České Budějovice, str. 12.
- Sass J. B. & Colangelo A. (2006): European Union bans atrazine, while the United States negotiates continued use. *Int. J. Occup. Environ. Health*, **12**, 260-267.
- Suzawa M. & Ingraham H. A. (2008): The herbicide atrazine activates endocrine gene networks via non-steroidal nr5a nuclear receptors in fish and mammalian cells. *PLoS ONE*, **3**, 1-11.

Štulík K., Ševčík J., Pacáková V., Jelínek I., Coufal P. & Bosáková Z. (2005): *Analytické separační metody*. 1. vydání, Univerzita Karlova v Praze – Nakladatelství Karolinum, Praha, str. 136-141.

Šturm F., Marková D., Tomková K., Dvorská P., Šafařová P., Šimůnková P., Pecen L., Král P., Řezníček P., Mácha V. & Plicka J. (2009): Porovnání výsledků stanovení atrazinu ve vodách metodou ELISA a separačními technikami HPLC, GC/MS. Dostupný z WWW: <<http://www.sediumrd.cz/download/prednaska-ing-sturm-hydroanalytika-2009.pdf>>.

Staženo 28. 4. 2011.

Tixier C., Sancelme M., Aït-Aïssa S., Widehem P., Bonnemoy F., Cuer A., Truffaut N. & Veschambre H. (2002): Biotransformation of phenylurea herbicides by a soil bacterial strain, *Arthrobacter* sp. N2: structure, ecotoxicity and fate of diuron metabolite with soil fungi. *Chemosphere*, **46**, 519-526.

Tomlin C. D. S. (2003): *The Pesticide Manual*. 13. vydání, Ed. C. D. S. Tomlin, British Crop Protection Council and the Royal Society of Chemistry, BCPC Alton, str. 39-41 a 170-171.

Zýka J., Vrbský J., Vláčil F., Šůcha L., Štulík K., Sýkora V., Smolková E., Kučera Z., Hejtmánek M., Feltl L., Doležal J., Číhalík J. & Beran P. (1988): *Analytická příručka, díl 1*. 4. upravené vydání, STNL – Nakladatelství technické literatury / ALFA – Vydavatelství technické a ekonomické literatury, Praha, str. 163-183.