

## IRODALOM

- Ghisi R., Vamerali T., Manzetti S. 2019. Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review. *Environmental Research* 169: 326-341.
- Láng I. 2007. Környezetvédelmi Lexikon II. Akadémiai Kiadó, Budapest
- Lu L., Zhu L. 2009. Reducing plant uptake of PAHs by cationic surfactant-enhanced soil retention. *Environmental Pollution*, 157: 1794-1799.
- Pullagurala V.R., Rawat S., Adisa I.O., Hernandez-Viezcas J.A., Peralta Videa J.R., Gardea-Torresdey J.G. 2018. Plant uptake and translocation of contaminants of emerging concern soil. *Science of the Total Environment*, 636: 1585-1596.
- Salgot M., Folch M. 2018. Wastewater treatment and water reuse. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 2:64-74.
- Sauvé S., Desrosiers M. 2014. A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, 8: 15.
- Záray Gy. (2018): Gyógyszermaradványok a felszíni vizekben. *Magyar Tudomány* 179, 9: 1376-1381.
- Zentai A., Frecksné Cs. K., Szeitzné Szabó M., Farkas J., Beczner J. 2014. Nanoanyagok felhasználása az élelmiszeriparban. *Magyar Tudomány* 175, 8: 983-992.

## SZERZŐ:



**Dr. Kun Ágnes:** okleveles geográfus. 2014 óta a Nemzeti Agrárkutatási és Innovációs Központ (NAIK) Öntözési és Vízgazdálkodási Kutatóintézetében (ÖVKI) dolgozik tudományos munkatársként. Doktori fokozatát 2018-ban szerezte a Szegedi Tudományegyetem Földtudományok Doktori Iskolájában. Kutatási témája az intenzív halnevelő telepről származó elfolyóvíz öntözéses hasznosíthatóságának vizsgálata, a téma a „Mezőgazdasági eredetű szennyvizek öntözéses hasznosítása különböző növénykultúrákban c. AM támogatású projekt része, melynek kísérletei a szarvasi NAIK ÖVKI Liziméter Telepen és az intézet üzemi területein szabadföldi körülmények közt is zajlanak. Az intézetben töltött évek alatt környezetgazdálkodási agrármérnök és talajtani szakmérnök végzettséget szerzett a Pannon Egyetem Georgikon Karán.

## A KLÓROZOTT SZÉNHIIDROGÉNEK ÉS A PESZTICID SZÁRMAZÉKOK BIOLÓGIAI LEBONTÁSA

**DR. OLÁH JÓZSEF\* – RÁSA GÁBOR\*\* – DR. PRINCZ PÉTER\* – PRINCZ DÁNIEL\*\*\***

\* ÉLŐ BOLYGÓ KFT. – \*\* FŐVÁROSI CSATORNÁZÁSI MŰVEK ZRT, – \*\*\*BME VEGYÉSZMÉRŐKI ÉS BIOMÉRŐKI KAR, EGYETEMI HALLGATÓ

**Kivonat:** A klórozott szénhidrogének és a mono- és diklór-fenolok lebontásának egyik útja - aerob viszonyok mellett - az oxidatív de-halogenizáció. Anaerob körülmények között - az energiaszerző reduktív de-halogenizáció során - a szénhidrogénekben egy klór atom helyére hidrogén atom vagy -OH csoport kerül. A reduktív (anaerob) de-klórozást részben, vagy teljesen gátolják más elektron akceptorok, például a szulfátok, a nitrátok, az oxigén és a széndioxid jelenléte. Biológiai bonthatósági vizsgálataink eredményei alapján megállapíthatjuk, hogy 50 óra tartózkodási idő esetén 300 mgKOl/L kommunális szennyvíz tápanyag-adagolás mellett a monoklór-benzol és az 1,2-diklórbenzol az eleveniszapos rendszerben, mindössze 50 %-os, illetve 20 %-os határfokkal bontható. Kis peszticid (dieltrin, az aldrin és a klórdán) koncentrációk (1,5 mg/L alatt) az eleveniszap szubsztrát légzésére gyakorolt mérgező hatás mérsékelte, 3,0 mg/L koncentráció felett azonban - a mérgezés következtében - a lebontási sebesség nagymértékben csökkent. A vizsgált gyomirtó-szerek (dikamba, lasso, acenit, action) aerob körülmények között jól bonthatóak. A 24 órás tartózkodási idő (teljes oxidáció) mellett a vizsgált vegyületek kiindulási 5,0 mg/L-es kiindulási koncentrációja 2,0 mg/L értékre, 30 óra tartózkodási időnél pedig 1,0 mg/L-re csökkent. A vizsgált rovarölő-szerek (signal, mospilan, actra) eleveniszapos biológiai rendszerben jól bonthatóak számítanak (tartózkodási idő 25 óra).

Az EU szabályzásnak köszönhetően a régebben gyártott klórozott peszticidek (aldrin, dieltrin) használatát betiltották vagy korlátozták. Az újonnan forgalomba kerülő peszticidek ugyan nem tekinthetők könnyen bontható szubsztrátnak, de hosszabb tartózkodási idő mellett az eleveniszapos biológiai rendszerekben lebonthatók.

**Kulcsszavak:** növényvédő-szerek; peszticidek lebontása; oxidatív de-halogenizáció; anaerob de-halogenizáció; monoklór-benzol; 1,2-diklórbenzol; dieltrin; aldrin; klórdán; signal; mospilan; actra.

## BEVEZETÉS

A klórozott szénhidrogének és ezen a csoporton belül a klórozott fenolok a növényvédő-szerek fontos csoportját képezik. A környezetre és az ivóvíz bázisra nézve egyik legnagyobb veszélyt manapság a klórozott szénhidrogén származékok jelentik. Toxicitásuk a klórozottsággal párhuzamosan nő, a nagymértékben klórozott termékek mikrobiológiailag nehezen lebonthatók, emiatt hajlamosak a környezetben való felhalmozódásra.

Az alifás vagy az aromás klórozott szénhidrogének lebontásának nincs egységes mechanizmusa, ahány vegyület annyi lebontási sémával kell számolni. A legtöbb vegyület több baktérium faj bontja. Sok esetben a baktérium fajtól függően is az egyes lebontási mechanizmusokban eltérések lehetnek. Az alábbiakban a klórozott aromás vegyületek és a klór-fenolok lebontási mechanizmusát néhány jellemző példával mutatjuk be.



1.táblázat. A peszticidek osztályozása a felhasználás alapján

## 1. A PESZTICIDEK OSZTÁLYOZÁSA

A peszticidek felhasználás alapján történő osztályozását az 1.táblázat (Sharma et al., 2016) mutatja be. A felhasználás szempontjából a peszticidek legfontosabb képviselői a gyom, rovarölő és a gombaölő szerek.

A peszticidek kémia felépítés alapján történő osztályozását és a felépítés kémiai jellegét a 2.táblázat (Sharma et al., 2016) szemlélteti. Ezek közül a szerves foszfátok, karbamátok, tiokarbamátok, szerves klór vegyületek és a di-nitrofenolok a legfontosabb vegyületek.

Az általánosan használt peszticid csoportok élettani jellemzőit a 3.táblázat (Sharma et al., 2016) mutatja be. Nehéz kiemelni, hogy melyik csoport a legveszélyesebb, talán a szerves klór vegyületek, amelyek lassan bomlanak le, és az élelmiszer láncon keresztül az emberre különösen veszélyesek.

| Peszticid csoport                       | Kémiai jelleg                                                                                                                                      |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Szerves foszfátok</b>                | A molekula közepén foszfor helyezkedik el, stabilabb és kevésbé mérgező, mint a szerves klór vegyületek. Lehet alifás, ciklikus és heterociklusos. |
| <b>Karbamátok</b>                       | Szerkezete a Physostigma venenosum növényi alkaloid szerkezetén alapul.                                                                            |
| <b>Szerves klór vegyületek</b>          | A szénatomokhoz kapcsolódhat klór, hidrogén és esetenként oxigén. Nem poláris és lipofil jellegű.                                                  |
| <b>Piretroidok</b>                      | Kémiai természetűe hasonló a szintetikus piretrinekhez. (alkaloid a Chysanthemum cinerariifolium szirmokból nyerhető).                             |
| <b>Tiokarbamátok</b>                    | Egy kéncsoportot tartalmaznak a készítmények.                                                                                                      |
| <b>Organotin</b>                        | A molekula központi atomja ón.                                                                                                                     |
| <b>Di-nitrofenolok</b>                  | A fenolhoz két nitrocsoport (NO <sub>2</sub> ) kapcsolódik.                                                                                        |
| <b>Karbamid származékok</b>             | Aromás vegyületekhez kötött karbamidot tartalmaznak.                                                                                               |
| <b>Szerves kéntartalmú peszticidek</b>  | A kén, a molekula közepén helyezkedik el.                                                                                                          |
| <b>Különböző összetételű vegyületek</b> | Triazinok, talimidek, karboxamid, triklór-ecetsav és triklór-pikoin-savszármazékok, guanidinok és naftokinonok.                                    |

2.táblázat. A peszticidek osztályozása a kémiai felépítés szerint

| Peszticid megnevezése          | Fontosabb jellemzők                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Szerves foszfátok</b>       | Vízben és szerves oldószerekben oldódnak. Infiltrációval a talajvizet elérhetik. Kevésbé perzisztensek, mint a klórozott szénhidrogének. Néhány fajtájuk befolyásolja a központi idegrendszert. A növények megkötik őket, a levelekben és a szárakban halmozódnak fel, amelyek a levélfogyasztás következtében élőlényekbe kerülhetnek (rovarok). (Ilyenek vegyületek például a metil-metil paration és diazinon.) |
| <b>Szerves klór vegyületek</b> | Szerves kloridok lipidekben oldódnak, az állatok zsírszövetében felhalmozódnak az élelmiszerláncon keresztül az emberi szervezetbe is bekerülhet; számos állatra mérgező hatású, hosszú távon bomlik le. (Például: DDT, aldrin, lindán, klordán és mirex.)                                                                                                                                                         |
| <b>Piretroidok</b>             | Piretroidok (piretrin I, piretrin II) befolyásolják az idegrendszert; kevésbé tartós hatásúak, mint más peszticidek; a használatuk szempontjából legbiztonságosabbak; egyeseket háztartásokban rovarirtó szerként használják. (Például: a piretrinek.)                                                                                                                                                             |
| <b>Karbamátok</b>              | Karbamát sav származékok; szűk spektrumban pusztítja a rovarokat, és vannak rendkívül mérgező a gerincesekre is veszélyes változatai. Viszonylag alacsony a perzisztencia. (Például: a sevin és a karbaril.)                                                                                                                                                                                                       |

3.táblázat. A közönséges peszticid csoportok élettani jellemzői

## 2. A KLÓROZOTT SZÉNHIDROGÉNEK ÉS A PESZTICID SZÁRMAZÉKOK BIOLÓGIAI LEBONTÁSÁNAK MECHANIZMUSA

A xenobiotikus hatású peszticidek (herbicidek, insecticidek) talajban történő biológiai lebomlási idejét a 4.táblázat (Brock:Madigan és Martinko, 2006) mutatja be. A felsorolt anyagok kémiai összetétele nagy változatosságot mutat a klórozott és az aromás szénhidrogénektől, a foszfor és a nitrogén tartalmú vegyületekig bezárólag. Egyes vegyületek a talajbaktériumok számára szén és elektronforrásként funkcionálnak, míg mások ezekre a célokra alkalmatlanok. A felsorolt peszticid származékok lebomlási ideje alapvetően különböző. Egyes anyagok lebomlása több évet vesz igénybe, míg mások a talajban viszonylag gyorsan néhány hét alatt lebomlanak. A biológiai lebomlás sebességét befolyásolja a hőmérséklet, a pH, a talaj szerves anyag tartalma, valamint a talaj tömörsége és a talajlevegő oxigén-tartalma. A xenobiotikus anyagok nagy része hidrofób tulajdonságú, tehát vízben nem oldódik. A xenobiotikus anyagok nagy adszorpciós affinitással bírnak, a talaj agyag szemcséi azokat megkötik, és ez által a talaj mikroorganizmus közössége a xenobiotikus anyagokkal nem tud kontaktusba lépni. A felületaktív anyagok és az emulgeálószeresek a xenobiotikus vegyületek és a mikrobák közötti kontaktust elősegítik, ennek következtében a biológiai bonthatóság jelentősen javulhat. Számos mikroorganizmus metabolizálja a peszticideket, tehát szén és energiaforrásként használja fel azokat. Előfordul olyan eset is, hogy a biológiai lebontás csak részlegesen

játszódik le, és az így képződő metabolit toxikus hatásban a kiindulási peszticidet is felülmúlja.

A környezetre és az ivóvíz bázisra nézve egyik legnagyobb veszélyt manapság a klórozott szénhidrogén származékok jelentik, ezért jelen cikkünkben ezen anyagok biológiai bonthatóságával és toxikus hatásával foglalkozunk részletesen. Cikkünkben alapvetően az aromás szénhidrogén és származékainak lebontását mutatjuk be. (Az alifás szénhidrogének lebontása (de-klórozás) is sok esetben az aromásoknál ismertetésre kerülő mechanizmus szerint játszódik le.)

A klórfenolok (CP-k) és származékai gyakori környezeti szennyező anyagok, amelyeket színezékek, gyógyszerek, peszticidek és más ipari termékek előállítására használnak. A CP-k, amelyek magukban foglalják a monoklór-fenolokat, poliklór-fenolokat, klór-nitrofenolokat, klór-amino-fenolokat és klór-metil-fenolokat, rákkeltő, mutagén és citotoxikus tulajdonságaik miatt rendkívül mérgezőek az élőszervezetekre. A világ klórfenol termelése több száz ezer tonna évente. Pentaklór-fenolból (PCP) több mint évi 50 ezer tonnát termelnek világszerte. A vegyületek toxicitása a klórozottsággal párhuzamosan nő. A nagymértékben klórozott termékek mikrobiológiailag nehezen bonthatók, emiatt hajlamosak a környezetben való felhalmozódásra.

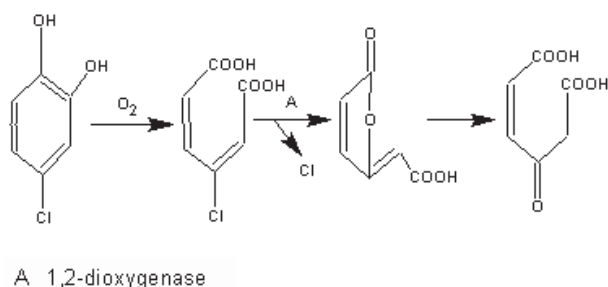
| Megnevezés                           | 75 – 100 %-os biológiai lebontáshoz tartozó idő |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------|
| <b>Klórozott insecticidek</b>        |                                                 |
| DDT (diklór-difenil-triklóretán)     | 4 év                                            |
| Aldrin                               | 3 év                                            |
| Klórdán                              | 5 év                                            |
| Heptaklór                            | 2 év                                            |
| Lindán (hexaklórciklohexán)          | 3 év                                            |
| <b>Szerves-foszfát insecticidek</b>  |                                                 |
| Diazinon                             | 12 hét                                          |
| Malathion                            | 1 hét                                           |
| Parathion                            | 1 hét                                           |
| <b>Herbicidek</b>                    |                                                 |
| 2,4-D(2,4-diklórfenoxi ecetsav)      | 4 hét                                           |
| 2,4,5-T(2,4,5-triklórfenoxi ecetsav) | 20 hét                                          |
| Dalapon                              | 8 hét                                           |
| Atrazin                              | 40 hét                                          |
| Simazin                              | 48 hét                                          |
| Propazin                             | 1,5 év                                          |

4.táblázat. Xenobiotikus hatású herbicidek (gyomirtó-szerek) és insecticidek (rovarirtó szerek) a talajban történő biológiai lebomlásának ideje

### 2.1. OXIDATÍV DE-HALOGENIZÁCIÓ

Gaofeng et al. (2004) a klórfenolok (CP) aerob biológiai lebontását, a klórfenolokat lebontó mikrobákat, a bonthatóságot befolyásoló tényezőket és a lebontási folyamatok biotechnológia hasznosíthatóságát tekintette át. A mono- és diklór-fenolok lebontásánál kimutatták, hogy a folyamat klórkatecholok oxigenizációjával kezdődik, és a de-klórozás csak a klórkatecholok gyűrű felhasítása után következik be. A poliklórozott fenolok lebontását más mechanizmussal magyarázták. Pentaklór-fenol (PCP) lebomlása Ralstonia chlorophenolicus és Flavobacterium sp. jelenlétében hidrolitikus para-helyzetbe -OH

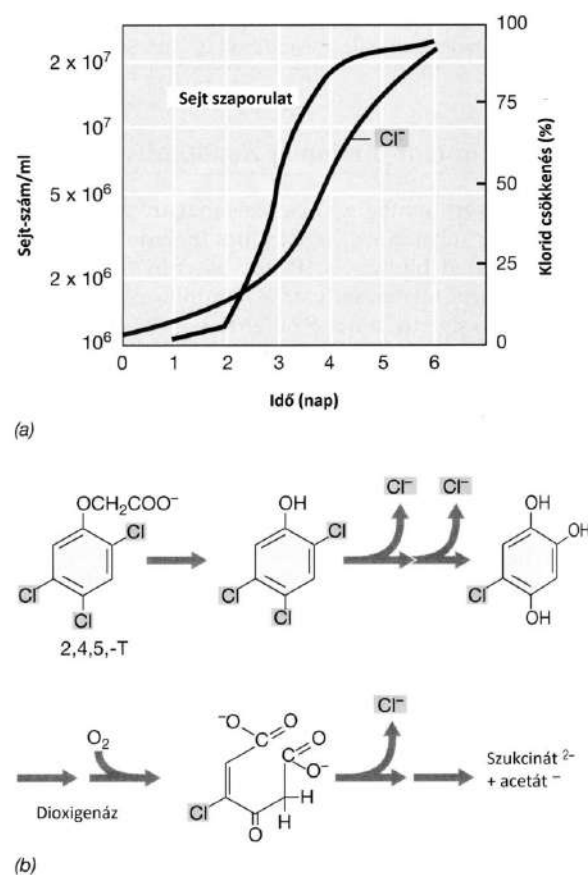
csoport beépítésével kezdődik, és klórozott para-hidrokinont eredményez. A hidrokinon-utat 2,4,5-triklór-fenoxi-acetát-lebontó Pseudomonas cepacia baktérium esetében is leírták. Általában a katecholok képződése után a metil-szubsztituált aromás vegyületek a katechol-2,3-dioxigenázok enzim hatására a meta-gyűrű hasítása útján bomlanak le, míg a klóraromás vegyületeknél az orto-hasítási útvonalon 1,2-dioxigenáz enzim hasítja fel a gyűrűt. Az 1. ábra a klór-katechol mechanizmusának orto-gyűrűn keresztül történő lebontási útját mutatja be.



1. ábra. A klór-katechol lebontási mechanizmusa

A 2,4,5-T herbicid - Burkholderia cepacia baktérium által történő - biológiai lebontását a 2. ábra (Brock: Madigan és Martinko, 2006) szemlélteti. A baktérium a herbicidet szén és energiaforrásként használja fel. Az (a) ábra a sejt szaporulatot és a klórozott herbicid klorid csökkenését az idő függvényében mutatja be. Hat nap után a lebontás elérte a 90 %-os határfokot és a sejt szám is egy-nagyságrenddel nőtt. A (b) ábra 2,4,5-T herbicid aerob lebontását mutatja. A lebontási folyamatsorán a herbicid molekula két klór atomja -OH csoportokra cserélődik (de-klórozás). A dioxigenáz enzim hatására az aromás gyűrű felszakad, majd szukcinát és acetát képződik, mely anyagok további lebontása a citromsav ciklusban történik. Az aromás vegyületek katabolizmusa anoxikus körülmények között is lejátszódhat. A benzolszármazékok aerob katabolizmusa a levegő oxigénjét használó oxigenáz enzimek részvételét igényli. A rendkívül stabil benzolgyűrű felhasításához az oxigenáz először két hidroxilcsoportot visz a gyűrűbe, orto- vagy para-helyzetbe. A gyűrű felhasítása ezután újabb oxigenáz által katalizált lépésben - az aromás gyűrűbe dioxigén csoport

beékelésével -következik be. Az aromás gyűrűn már meglevő halogén szubsztituensek akadályozzák ezt a folyamatot, mivel a gyűrűt az oxigenáz-enzim elektrofil-támadásával szemben inaktíválják. A gátló hatás a halogén szubsztituensek számával arányosan nő, erősen halogénezett fenolok teljesen ellenállóak az aerob lebontással szemben.

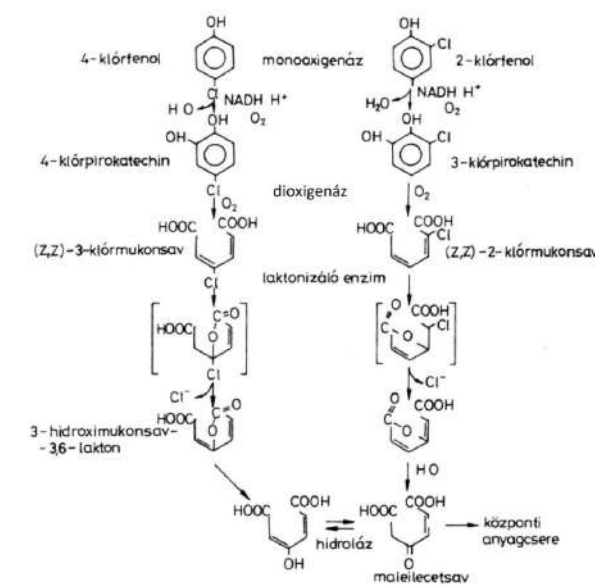


2. ábra. A 2,4,5-T herbicid aerob biológiai lebontása

A klór-fenolok aerob mikrobiológiai lebontásával a szakirodalom már régebben is foglalkozott (Steiert et al., 1985). A gyengébben klórozott fenolok esetében a gyűrű felhasítása a klóratom eltávolítását megelőzően következik be, a magasan klórozott származékok esetében legalább egy halogént még a felnyitás előtt le kell választani a gyűrűről. Steiert et al., (1985) nyomán a 3. ábra a 2-klór-fenol és a 4-klór-fenol mikrobiológiai lebontási folyamatát mutatja be.

A 2-klór-fenol lebontása orto-gyűrű-felhasító (dioxigenáz enzim révén) katabolitikus hidroxilezéssel indul, amely során 3-klórpirokatechin, ill. 4-klór-pirokatechin keletkezik. Ezután gyűrűhasadással ( $O_2$  beékelődése az 1. és 2. szénatom közé) a megfelelő klórmukonsav képződik. A klórmukonsavak laktonizáció révén instabil intermediereket képeznek, amelyek a klór szubsztituens elvesztése útján stabilizálódnak. A klórmentes laktonok hidrolízise révén tautomer maleilecetsav képződik, amely a központi anyagcsere megszokott folyamataiban alakul tovább. A közbenső termékek szerkezetéből nyilvánvaló, hogy a lebontás, legalábbis részben, a gyűrű felhasítását megelőző klór-eltávolítás útján történik.

A természetes aromás vegyületek mikroorganizmusok által történő lebontása régóta ismert. A biológiai-rend-szer az evolúció és a szelekció útján válik egy új vegyület biológiai bontására alkalmassá. A plazmidokban gyakoriak - a toluol, naftalin, szalicilát és egyéb - az aromás vegyületek lebontására képes gének.



3. ábra. A 2-klór-fenol és a 4-klór-fenol biológiai lebontása

A plazmidok génjei gyakran kódolnak információ-t a halogénezett aromás molekulák pl. (2,4-diklórfenoxiecsav vagy 3-klórbenzoesav) lebontását végző enzimek szintéziséhez. Amennyiben a rendszerben új szerves vegyület jelenik meg, a mikrobák többféle úton szerezhetik meg az illető vegyi anyag lebontásához szükséges géneket. Az egyik utat saját génjeik módosítása képezi, mutációk útján. A másik út idegen mikrobák megfelelő génjeinek megszerzése konjugáció vagy transzformáció révén. Mindkét úton az új szubsztrátumra specifikus új enzimek keletkeznek, és a gének mutációi és kombinációi révén az adott xenobiotikus anyag lebontására új metabolikus utak jöhetnek létre. Ezek a természetes folyamatok laboratóriumban is reprodukálhatók. Számos Pseudomonas és Alcaligenes törzs ill. ezek új rekombináns törzsei a klór-fenolokat (di-, tri-, tetraklórfenol) eredményesen bontják.

## 2.2. ANAEROB REDUKTÍV DE-HALOGENIZÁCIÓ

Anaerob körülmények között az energiaszerző redukatív de-halogenizáció során a szénhidrogénekben található klór atom helyébe hidrogén atom kerül. Ez a reakció kometabolikus és metabolikus úton mehet végbe.

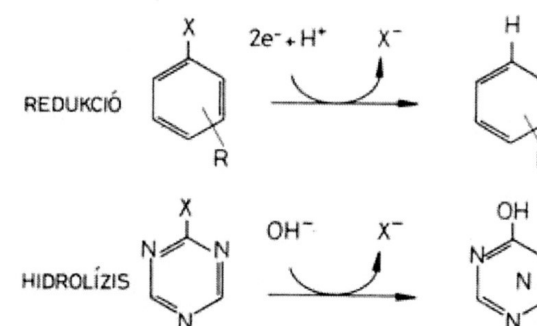
A perkloroetilént (PCE) és a triklóroetilént (TCE) is számos anaerob baktérium – köztük sok metanogén, acetogén faj és szulfátredukáló baktériumok – képes redukatív de-halogénezéssel bontani. Ezen baktériumok a reakciót nem energiaszerző, hanem kometabolikus úton végzik. A ko-metabolizmus egy szervesanyag mikrobiális átalakítása, anélkül, hogy a vegyület energia-, vagy eszenciális szén-forrásként szolgálna a sejtek számára. Számos esetben egy vegyület ugyan nem szubsztlátja a baktériumnak, de ko-metabolizmus mechanizmus alapján mégis képes ezt a vegyületet lebontani. Erre példa, hogy egy *Pseudomonas* faj szaporodik monoklóracetát szubszttráton, de egyúttal képes a triklóracetátot is halogén-mentesíteni, holott ez utóbbi nem szolgál szén- és energiaforrásként.

A mikroorganizmusok nem nyernek energiát a kometabolikus átalakulás során és a szennyezőanyagok redukciója csak egy részreakció. Mind amellet a természetben, ahol nagy a szerves anyag mennyiség és intenzív a metanogenezis és a szulfátlégzés, a részleges kometabolikus mellett a de-klórozás lehet a legjellemzőbb folyamat.

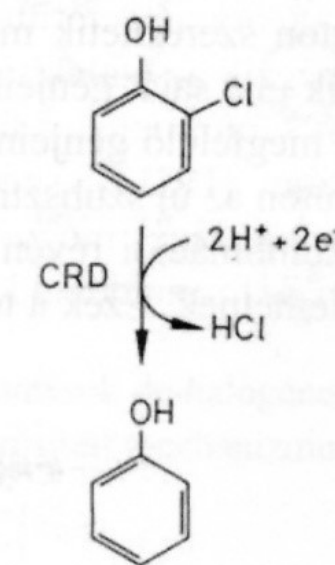
Kimutatták, hogy léteznek új, halo-respiráló törzsek, amelyek a PCE-t, a TCE-t vagy a klórbenzoátot használják elektron akceptorként a biológiai energiaszerzésben (metabolikus út). Ilyen baktérium például a *Desulfitobacterium chlororespirans* és a *Dehalobacter restrictus*. Ezek a szervezetek azonban eltérnek az anaerob szulfátredukáló és metanogén kometabolikus de-klórozóktól (1.internet). Anaerob viszonyok között a terminális elektron-akceptor szerepet a klórozott szerves vegyületek veszik át. Példaként megemlíjtük, hogy a *Desulfomonile* baktérium a klórbenzoátot anoxikus viszonyok között benzoáttá alakítja át az alábbi reakció szerint:



Az alifás szénhidrogének anaerob de-halogénezésének leggyakoribb reakciója a redukció, amely két klór atom lehasításával jár együtt. A dehidro-halogénezés során a klóratom lehasításával HCl keletkezik. Sims et al., (1991) nyomán az aromások de-halogénezésének a legegyszerűbb és a legfontosabb két alapreakcióját a 4.ábra mutatja be. Redukcióval a baktériumok az aromás gyűrűről a klór atomot lehasítják és a klór atom helyére hidrogén atom lép be. A hidrolízisen alapuló de-halogénezés során az aromás gyűrűbe halogén atom helyére „OH” csoport lépbe.



4.ábra. Aromások anaerob de-halogénezésének egyszerűsített mechanizmusa



5.ábra. Az orto-klór-fenol anaerob de-klórozási mechanizmusa

A legegyszerűbb de-klórozási folyamatot anaerob viszonyok között az 5.ábra (Field et al., 2004) mutatja be. Anaerob viszonyok között az orto helyzetű klór atom eltávolítása a leggyorsabban lezajszódó de-klórozási folyamatnak tekinthető.

Gaofeng et al. (2004) vizsgálata szerint a CP-k anaerob biológiai lebomlása redukatív de-klórozással történik. Ebben a folyamatban a klór atom hidrogén atomra cserélődik. Az anaerob légzésben a mikroorganizmusok klór-fenolokat használnak terminális elektron akceptoroként, ezért a redukatív de-klórozást részben vagy teljesen gátolja más elektron akceptorok, például szulfát, nitrát,  $\text{O}_2$  és  $\text{CO}_2$  jelenléte.

Az anaerob de-klórozási folyamat nagyon fontos szerepet játszik a CP-k biológiai lebomlásában, különösen a poliklórozott fenolok esetében. Az aerob mikrobiális anyagcserében poliklórozott fenolok sokszor bonthatók bizonyulnak, míg azok nagy része anaerob körülmények között biodegradálható.

A poliklórozott fenolok redukatív de-klórozásból származó kevésbé klórozott metabolikus átmeneti termékei általában kevésbé toxikusak és könnyebben lebomlanak, mint az alapvegyület. Az anaerob állapotú redukatív de-klórozási folyamat környezetvédelmi szempontból is fontos, mivel a talaj anoxikus viszonyai között, a vízi üledékekben, valamint az édesvízi és tengeri ökoszisztémák alsó rétegeiben gyakran ez a folyamat érvényesül. A kevésbé klórozott fenolok általában kisebb mértékben toxikusak, így aerob biológiai úton is lebonthatók.

A pentaklór-fenol (PCP) természetbeni hatását és sorsát nagyszámú szervezetre gyakorolt toxicitása és a környezetben széleskörű elterjedése miatt vizsgálták. A PCP degradációs hatékonyságát és anaerob degradációs mechanizmusait olyan baktérium izolátumokkal is vizsgálták, mint a *Flavobacterium* sp., *Arthrobacter* sp. és *Rhodococcus* klórofenolius, amelyek mindegyikének PCP volt az egyetlen szénforrása. Általában a hidroxil

csoporthoz képest orto-helyzetben lévő klór atom könnyebben eltávolítható, mint a meta- vagy para-helyzetben lévő. A redukív de-halogénezési vizsgálatoknál többségében egyes baktérium tenyészeteket alkalmaztak. A klórozott aromás vegyületek anaerob átalakulása a különböző baktériumok szoros kapcsolatától függ:

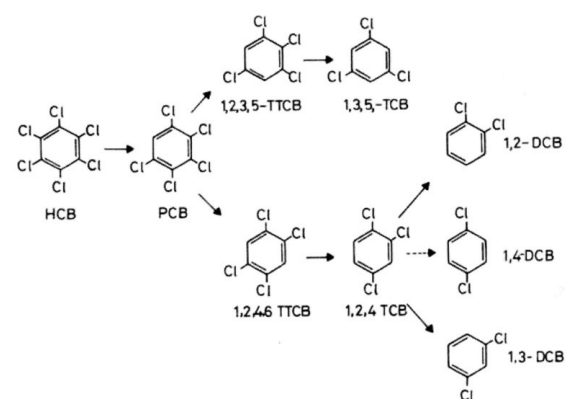
- a szigorúan anaerob baktériumoknak anaerob vagy redukív körülményre van szüksége;
- az anaerob baktériumok által igényelt elektron donorok lehetnek más anaerob baktériumok metabolizmusának végtermékei;
- a CP-k biológiai lebomlásának mérgező termékei más baktériumok által eliminálhatók.

A CP-k lebomlását számos tényező befolyásolja:

- a CP kémiai szerkezete;
- a megfelelő mikroba kiválasztása;
- a környezeti tényezők (hőmérséklet; pH; redoxpotenciál; puffer-kapacitás).

A fungicid hatású hexaklórbenzol anaerob de-klórozási folyamatát a 6. ábra mutatja be (Sims et al., 1991). Az ábrán látható, hogy a de-halogénezési folyamat első lépése során egy klór atom lehasítása után pentaklórbenzol képződik. Ezt követően két különböző útvonalon mehet végbe a bakteriális lebontás folyamata. Az első lebontási úton 1,2,3,5- tetraklórbenzol, majd 1,3,5- triklórbenzol keletkezik. A második lebontási úton a penta-klórbenzolt követően 1,2,4,6- tetraklórbenzol, majd 1,2,4- triklórbenzol képződik. A triklórbenzol további

bomlásakor – mint az a 6. ábrán látható – három különböző szerkezetű diklórbenzol származékok keletkezhetnek.



6. ábra. A hexaklór-benzol anaerob de-klórozási folyamata

#### A klórfenolok és származékaik bakteriális lebontása

Parte et al. (2017) vizsgálataik alapján bizonyos mikrobákat, baktériumokat, aktinomicétákat és gombákat találtak alkalmasnak a klórozott peszticidek, a poliklórozott difenilek, a policiklusos aromás szénhidrogének és a szerves foszfor vegyületek lebontására. [A peszticidek mikrobiális remediációja (helyreállítás) költséghatékonyabb, mint a fizikai módszerek használata]. A peszticideket a baktériumok főbb nemzetségébe tartozó mikroorganizmusok – a *Bacillus Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Moraxella*, *Acinetobacter*, *Arthrobacter*, *Aerobacter* és az *Alkaligens* – képesek bontani. A peszticid degradációs potenciállal rendelkező gombák közé tartozik a *Fusarium*, az *Aspergillus niger* és a *Penicillium*. Az *Actinomyces* baktériumok közül a *Streptomyces* sikeresen bontja a peszticideket.

A peszticidek bontásánál a dehidrogenáz, lignináz, oxigenáz, peroxidáz, foszfortriesteráz, hidrolázok, dehalogenáz és a szerves foszforsav anhidroláz enzimek játszanak szerepet. A mikrobiális bontásnál az enzimek és a peszticid-katabolizmust meghatározó gének a dominánsnak.

Atashgahi et al. (2018) vizsgálatai szerint a természetben előforduló szerves klórvegyületeket mikro- vagy egyéb szervezetek különböző csoportjai szintetizálják és átalakítják (lebontják) aerob vagy anaerob viszonyok között. Az antropogén eredetű klór-vegyületek természetes vagy stimulált körülmények között lebomlanak. A természetes úton előállított szerves klór-vegyületek száma meghaladja az 5000, azonban nem ismert valamennyi szerves klór-vegyület de-klórozó mechanizmusa. A klórozási és a de-klórozási reakcióknál különböző kofaktorok játszanak szerepet. A de-klórozási reakciósebessége lényegesen kisebb, mint a klórozási reakcióé. A szerves vegyületekbe a klór mikrobiológiai beépülése és a klórozott vegyület lebontása felehetően szimultán reakciókban megy végbe.

A baktériumok kometabolikus transzformációs aktivitása jól alkalmazható a szennyezett helyek in situ bioremediációjára. Az alkalmazás során a klórvegyületekkel szennyezett talajokban és vizekben az oxigén koncentráció növelésére van szükség, például injektálás, illetve elnyelés útján. A szerves klórvegyületek mikrobiológiai lebontásában domináns szerepet játszik a *Mycobacterium*, a *Nocardia*, és a *Pseudomonas*.

Arora és Bae (2014) a klórfenolok és származékaik aerob biológiai lebontásának vizsgálata során megállapították, hogy számos baktérium faj létezik, amely a klórfenolokat (CP) mint egyedüli szén és energiaforrást hasznosítja. A mikrobiológiai lebontás egyik típusa (a) szerint a CP-nak és azok származékainak bakteriális lebontása során a monooxi-genázok a klórfenolgyűrűt orto és meta pozícióiban hidroxilezéssel alakítják át és klórkatechollá alakulnak, amely vegyület biológiailag könnyebben bontható. A másik reakciómechanizmus (b) során a monooxi-genázok katalizálják a klór-fenolgyűrűn a para-helyzetben a hidroxil gyűrű beépítését, aminek eredményeképpen klórhidrokinonok képződhetnek, amelyek további hidroxilezéssel, vagy de-halogénezéssel lebonthatók. A klórtartalmú nitrofenolok lebontásánál (c) a nitro-csoport redukcióval amino csoporttá alakul, majd de-klórozással a gyűrű megbontása megy végbe. A halogénezett amino nitrofenolok (d) lebontása az amino csoportok deamináz enzimmal történő eltávolításával kezdődik, majd ezt követi a gyűrűbontás vagy a de-halogénezés. A klórfenolok anaerob lebomlását is tanulmányozták, és megállapították, hogy a monoklórfenolok és a poli-klórfenolok kezdetben fenollá dehalogenizálódnak, amely tovább alakul benzoesavvá, majd anaerob körülmények között metán és CO<sub>2</sub> keletkezik.

### 3. BIOLÓGIAI BONTHATÓSÁGI VIZSGÁLATOK

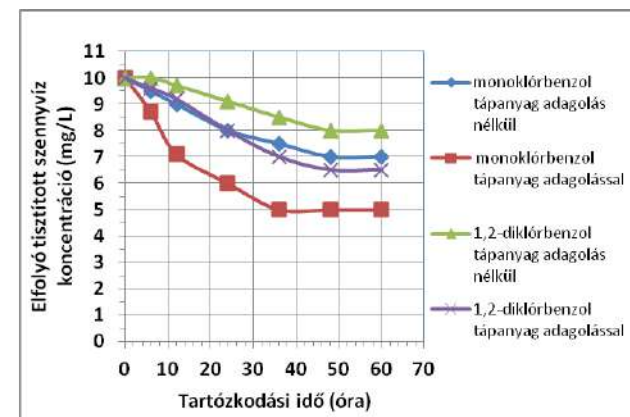
A vizsgálatokat az Élő Bolygó Kft. saját (belső) kutatási K+F programja keretében 2017 és 2018 évek között végezte. A bontási kísérleteket nem adaptált eleveniszappal végeztük. Az eleveniszap az É-Budapesti Szennyvíztisztító Telepről származott. A szennyvíztisztító telep kevert ipari (35% gyógyszer-ipari) és kommunális (70 %) szennyvíz keveréket tisztít.

A 7.ábra a monoklórbenzol és az 1,2-diklórbenzol bonthatóságát szemlélteti. Látható, hogy mindkét klórbenzol bonthatósága tápanyag adagolás (300 mgKOl/L kommunális szennyvíz) mellett lényegesen jobb. A szennyvíz 10 mg/L 1,2-diklórbenzol koncentrációja tápanyag adagolás nélkül 50 óra tartózkodási idő esetén 8,0 mg/L értékre csökkent, míg tápanyag adagolással az elfolyó koncentráció 6,5 mg/L értékre esett vissza. Hasonló hatás tapasztalható a mono-klórbenzolnál is. Tápanyag adagolás nélkül 7,0 mg/L, tápanyag adagolással 5,0 mg/L az elfolyó tisztított szennyvíz mono-klórbenzol koncentrációja. A klór atomok számának növekedésével csökken a biológiai bonthatóság mértéke. Az 1,2-diklór benzol biológiai bonthatósága kisebb, mint a monoklór-benzolé. Az elfolyó tisztított szennyvízben tápanyag adagolás esetén a monoklór-benzolnál 5,0 mg/L míg az 1,2-diklórbenzolnál pedig 6,5 mg/L koncentráció értéket mértünk.

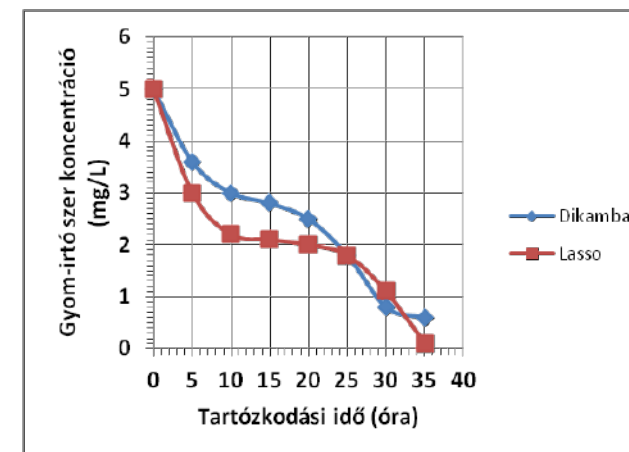
A 8.ábra az eleveniszap lebontási sebességének (mg KOI/g<sub>iszap</sub>/óra) változását a dieldrin (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>O), az aldrin (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>) és a klórdán

(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>) rovarölő-szerek adagolása esetén szemlélteti. Az említett rovarölő szereket ugyan már betiltották, de a lebomlásukhoz tartozó hosszú felezési idő (5 – 13 év) miatt bemutatjuk az eleveniszapos rendszerre gyakorolt hatásukat. A három különböző vegyület biológiai lebontása hasonló módon megy végbe. A 8.ábrából látható, hogy 1,5 mg/L koncentrációig a peszticidek eleveniszapra gyakorolt mérgező (aktivitást-csökkentő) hatása mérsékelt, 3,0 mg/L koncentráció felett azonban a mérgező hatás jelentős. A legtoxikusabb hatást a dieldrin mutatta, 3,5 mg/L koncentrációnál a bontási sebesség harmadára csökkent (60 mg KOI/g<sub>iszap</sub>/óra). Az 1970 – 1990. évek közötti időszakban fenti növényvédőszereket nagy mennyiségben forgalmazták. A Stockholmi Egyezmény (2004) kilenc növényvédőszer (aldrin, klórdán, DDT, dieldrin, endrin, HCB/hexaklór-benzol/, heptaklór, mirex, toxafén) gyártását betiltotta. Sajnos a betiltás ellenére ezek a növényvédő-szerek sokszor visszajutnak Európába. A mezőgazdasági termékek importjával, továbbá a PCB-k és a dioxinok továbbra is keletkeznek az iparban és kijutnak a környezetbe (2.internet).

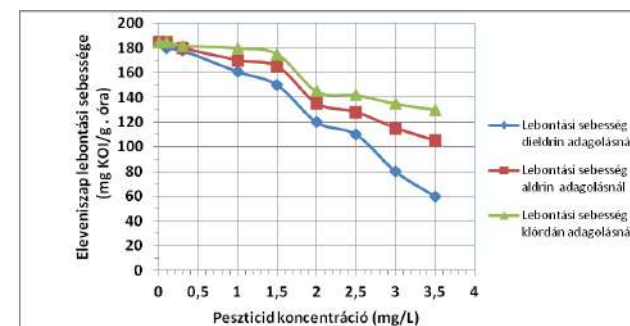
A 9/a és a 9/b.ábra a dikamba (480 g/L dimetil-amin só), a lasso (alaklór), az acenit (50 % acetoklór) és az akcion (80 % atrazin) nevű gyomirtó-szerek biológiai bonthatóságát mutatja be. A vizsgált gyomirtó-szerek aerob biológiai úton jól bonthatónak tekinthetők. A 9/a ábrán jól látható, hogy 24 órás tartózkodási



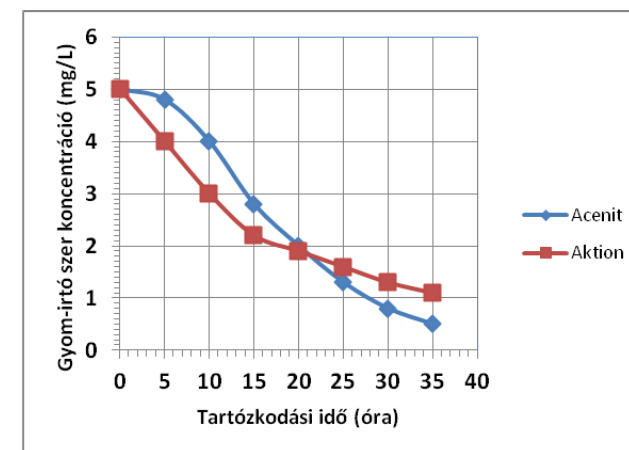
7.ábra. A mono-klórbenzol és az 1,2-diklórbenzol bonthatósága



9/a.ábra A dikamba és a lasso gyomirtó-szer biológiai lebontása eleveniszapos rendszerben



8.ábra. Az eleveniszap lebontási aktivitásának változása Dieldrin, Aldrin és Klórdán adagolás hatására



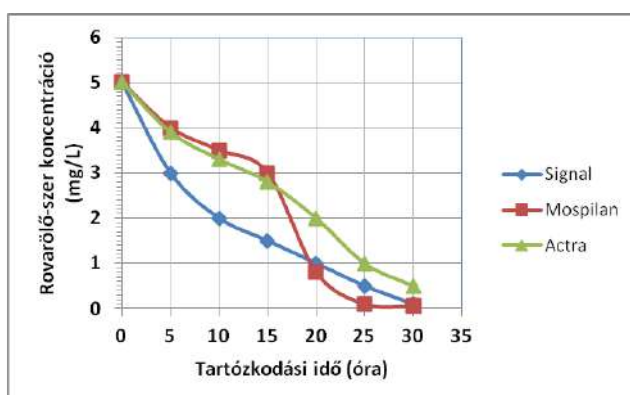
9/b.ábra. Az acenit és az akcion gyomirtó-szer biológiai lebontása eleveniszapos rendszerben

idő (teljes oxidáció) mellett a kiindulási 5 mg/L koncentráció 2,0 mg/L értékre, 30 óra tartózkodási időnél pedig az elfolyó koncentráció 1,0 mg/L értékre csökkent. Tekintettel arra, hogy az eleveniszapos szennyvíztisztító telepek többsége nagy-terheléssel - vagyis nem teljes oxidációval - üzemel a kiindulási

viszonylag nagy 5,0 mg/L-es peszticid koncentrációt nem minden esetben tudja 1,0 mg/L érték alá csökkenteni.

10.ábra. a signal (cipermetrin), mospilan arra, hogy az eleveniszapos szennyvíztisztító telepek többsége nagy-terheléssel - vagyis nem teljes oxidációval - üzemel a kiindulási

az Actra esetében a kiindulási 5,0 mg/L érték 25 óra tartózkodási időnél 1,0 mg/L értékre csökkent. Ezek a rovarölő szerek a régebben használtakhoz (aldrin, dieldrin) képest aerob biológiai úton jól bonthatóknak számítanak, és az eleveniszapos tisztításnál nem jelentenek különösebb nehézséget. Például a mospilan és a signal esetében 25 óra tartózkodási időnél az elfolyó tisztított szennyvíz koncentrációja nulla értékhez közelít.



10. ábra. A signal, a mospilan és az actra rovarölő-szerek biológiai lebontása eleveniszapos rendszerben

## ÖSSZEFOGLALÁS

A klórozott szénhidrogének és ezen belül a klórozott fenolok a növényvédő-szerek fontos csoportját képezik. A felhasználás szempontjából a peszticidek legfontosabb képviselői a gyom, rovarölő- és a gombaölő szerek. A peszticidek kémiai szerkezetük szerint a következő típusú vegyületek lehetnek: szerves foszfátok, karbamátok, tiokarbamátok, szerves klór vegyületek és di-nitrofenolok.

A klórozott szénhidrogének és a mono- és diklór-fenolok lebontásának egyik útja - aerob viszonyok mellett - az oxidatív de-halogénezés. A de-halogénezés folyamata a klórkatecholok oxigenizációjával kezdődik, a de-klórozás azonban csak a klórkatechol gyűrű felhasítása után következik be.

Anaerob körülmények között - az energiaszerző reduktív de-halogénezés során - a szénhidrogénekben egy klór atom helyére hidrogén atom vagy -OH csoport kerül. Ez a reakció kometabolikus és metabolikus úton mehet végbe. Az anaerob légzésben a mikroorganizmusok klór-fenolokat használnak terminális elektron akceptorként. Ennek következtében a reduktív de-klórozást részben vagy teljesen gátolják más elektron akceptorok, például a szulfátok, a nitrátok, az oxigén és a szén-dioxid jelenléte.

Biológiai bonthatósági vizsgálataink eredményei alapján megállapíthatjuk, hogy 50 óra tartózkodási idő esetén 300 mgKOl/L kommunális szennyvíz tápanyag-adagolás mellett a monoklór-benzol és az 1,2-diklórbenzol az eleveniszapos rendszerben, mindössze 50 %-os, illetve 20 %-os hatásfokkal bontható. A dieldrin, az aldrin és a klórdán rovarölő-szerek biológiai lebontása a lebontási görbék alapján nagy hasonlóságot mutat. Kis peszticid koncentrációk (1,5 mg/L alatt) az eleveniszap szubsztrát légzésére gyakorolt mérgező hatás mérsékelt, 3,0 mg/L koncentráció felett azonban - a mérgező hatás jelentős növekedése következtében - a lebontási sebesség nagymértékben csökkent. A legtoxikusabb

hatást a dieldrin mutatja. 3,5 mg/L koncentrációnál a légzési sebesség a 1,5 mg/L koncentrációhoz tartozó értékhez képest a harmadára csökken, 180-ról 60 mgKOl/giszapóra értékre változik.

A dikamba, a lasso, az acenit és az aktion nevű gyomirtó-szerek biológiai bonthatósági vizsgálata azt mutatja, hogy a vizsgált gyomirtó-szerek aerob körülmények között jól bonthatók. 24 órás tartózkodási idő (teljes oxidáció) mellett a vizsgált vegyületek kiindulási 5,0 mg/L-es kiindulási koncentrációja 2,0 mg/L értékre, 30 óra tartózkodási időnél pedig 1,0 mg/L-re csökken.

A signal, a mospilan és az actra rovarölő-szerek eleveniszapos biológiai rendszerben jól bonthatóknak számítanak. 25 óra tartózkodási időmellet a rovarölő-szerek kiindulási 5,0 mg/L-es koncentrációja 0,1-1,0 közötti koncentráció értékre csökken.

Az EU szabályzásnak köszönhetően a régebben gyártott klórozott peszticidek (aldrin, dieldrin) használatát betiltották vagy korlátozták. Az újonnan forgalomba kerülő peszticidek ugyan nem tekinthetők könnyen bontható szubsztrátnak, de hosszabb tartózkodási idő mellett az eleveniszapos biológiai rendszerekben lebonthatók.

## SUMMARY

The chlorinated hydrocarbons, especially the chemicals of chlorinated phenol mean the largest group of pesticides. According to the

application the most important participants of pesticides are herbicides and fungicides. Based on the classification of chemical structure the most important compounds of pesticides are organic phosphates, carbamates, thiocarbamates, organic chlorine compounds and di-nitrophenols.

One of the decomposition processes of chlorinated hydrocarbons and mono- and dichlorophenols is the aerobic degradation of oxidative de-halogenation. The first step of the decomposition is the oxygenation of chlorocatechols, however de-chlorination occurs after cleavage of the chlorocatechol ring. Under anaerobic conditions, hydrogen atom or -OH group are introduced into the benzene ring to replace the chlorine atom in the energy-producing process of de-halogenation. In anaerobic respiration, microorganisms use chlorophenols as terminal electron acceptors. Reductive de-chlorination is partially or completely inhibited by the presence of other electron acceptors such as sulfate, nitrate, oxygen and carbon dioxide.

Our biodegradability tests show that in the activated sludge biological system the degradability values of monochlorobenzene and 1,2-dichlorobenzene are only 50% and 20% respectively in the case of 300 mg COD/L nutrient intake at 50-hour residence time.

As the degradation curves show the biodegradation of dieldrin ( $C_{12}H_8Cl_6O$ ), aldrin ( $C_{12}H_8Cl_6$ ) and chlordane ( $C_{10}H_6Cl_8$ ) take place nearly the same way. At low pesticide concentration

(under 1.5 mg/L) the toxic effect on oxygen uptake of activated sludge is not significant however if the pesticide concentration exceeds the 3.0 mg/L the toxic effect considerably increases therefore the rate of decomposition is fairly reduced. The most toxic effect was measured in the case of dieldrin. The oxygen uptake rate (OUR) at 1.5 mg/L dieldrin concentration was 180 mg COD/g.h., however at 3.5 mg/L concentration the OUR decreased to 60 mg COD/g.h.

The biodegradability tests show that pesticides such as dicamba (dimethylamine salt), lasso (alachlor), acenit (acetochlor) and action (atrazine) can readily be decomposed under aerobic conditions. In the case of pesticides examined if the residence time was 24 hours the 5.0 mg/L initial concentration decreased to 2.0 mg/L. Increasing residence time up to 30 hours the pesticides concentration in the effluent reduced to 1.0 mg/L.

Based on our biodegradability measurements insecticides such as signal (cypermethrin), mospilan (acetamiprid) and actra (thiamethoxamin) can be considered chemicals of easily degradable in the activated sludge system. The 5.0 mg/L initial concentration of insecticides decreased to 0.1 and 1.0 mg/L at the residence time of 25 hours.

Thanks to EU regulation, the usage of applied chlorinated pesticides for example the aldrin and the dieldrin are restricted or banned. Although the newly marketed and used

pesticides are not considered substrates of easily decomposable, however these chemicals can also be decomposed applying longer residence time in biological systems of activated sludge.

#### IRODALOMJEGYZÉK

- internet. Mészáros Éva: Tetra-és triklóretén talaj-víz-szennyezők lebontásában résztvevő anaerob mikrobaközösségek vizsgálata. Doktori értekezés [http://teo.elte.hu/minosites/ertekezes2015/meszaros\\_e.pdf](http://teo.elte.hu/minosites/ertekezes2015/meszaros_e.pdf) (letöltés ideje: 2019.05.27)
- internet. POP jellegű növényvédőszer-hulladékok Közép-Kelet Európa, Kaukázus és Közép-Ázsia országában <https://www.biokontroll.hu/pop-jelleg-noevenyvedszer-hulladekok-koezep-kelet-europa-kaukazus-es-koezep-azsia-orszagaiban/> (letöltés ideje: 2019.07.27)
- Arora,P.K., and Bae, H. (2014): Bacterial degradation of chlorophenols and their derivatives Microbial Cell Factories. 13: 31. Published online 2014 Mar 3. doi: 10.1186/1475-2859-13-31 <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3975901/> (letöltés ideje:2019.05.27)
- Atashgahi, S., Liebensteiner, M.G., Janssen, D.B., Smidt, H., Stams, A.J.M., Sipkema, D. (2018): Microbial Synthesis and Transformation of Inorganic and Organic Chlorine Compounds Frontiers in Microbiology., 12 December 2018 | Volume 9 | 1 – 22, Article 3079
- Field, J. A., Sierra, R. (2004): Review of scientific literature on microbial dechlorination and chlorination of key chlorinated compounds 12th Quarterly Report, 4th Quarter Year 2003

Gaofeng, W., Hong., Mei, J., Zhou, G. (2004): Biodegradation of chlorophenols: a review. Oct. 1, 2004 Vol.6 No.10 P.67 Copyright CJI. <http://www.mdpi.org/cji/cji/2004/06a067re.htm> (letöltés ideje:2019.05.27)

Madigan, M.T., Martinko, J.M. (2006): Brock. Biology of Microorganisms. Eleven Edition Southern Illinois University Carbondale. Pearson Education International, 653 – 654

Parte,G.S., Mohekar, D.A., Kharat, S.A.(2017): Microbial degradation of pesticide: A review. African Journal of Microbiology Research Vol. 11(24), 992-1012, <https://academicjournals.org/journal/AJMR/article-full-text-pdf/0034F6765054> (letöltés ideje: 2019.05.27)

Sharma, A., Bhatt, P., Khatri, P., Gangola, S. (2016): Microbial Degradation of Pesticides for Environmental

Cleanup. Chapter (PDF Available) In book: Bioremediation of Industrial pollutants, Chapter: Microbial Degradation of Pesticides for Environmental Cleanup, Publisher: Write & Print Publications New Delhi-110 015, Editors: Ram Naresh Bharagava and Gaurav Saxena, pp.28 [https://www.researchgate.net/publication/302909919\\_Microbial\\_Degradation\\_of\\_Pesticides\\_for\\_Environmental\\_Cleanup](https://www.researchgate.net/publication/302909919_Microbial_Degradation_of_Pesticides_for_Environmental_Cleanup) (letöltés ideje: 2019.05.27)

Sims, J. L., Suflita, J. M., Russell, H. H. (1991): Reductive Dehalogenation of Organic Contaminants in Soils and Ground Water. EPA Ground Water Issue, 1-12

Steiert, J.G. - Crawford. R.T. (1985): Microbial degradation of chlorinated phenols. Trends in Biotechnology 3, (12), 300-305.

#### SZERZŐ:



**Dr. Oláh József:** 1939-ben született Szankon. A Budapesti Műszaki Egyetemen (BME) 1962-ben vegyészmérnöki, majd 1976-ban környezetvédelmi szakmérnöki oklevelet szerzett. 1980-ban BME-en műszaki doktori címet, majd 1988-ban Magyar Tudományos Akadémián műszaki tudomány kandidátusi címet szerzett. 1964-től 1992-ig a VITUKI-ban szennyvíztisztítási és szennyvíziszap kezelési kérdésekkel foglalkozott. 1992 – 2012-ig az Fővárosi Csatornázási Művek Zrt.-ben műszaki fejlesztési csoport-vezetőként szintén szennyvízes és szennyvíz iszap kezelési témákon dolgozott. 2012 – 2014-ig a MOL Nyrt.-ben biodízel hulladékok anaerob fermentációja témakörben dolgozott. A szennyvíztisztítás témakörében gyógyszergyári, bőripari, mosodai, boripari eredetű szennyvizek kezelésével, az eleveniszapos rendszerek tápanyag-felvételi és toxicitási kérdéseivel, fix filmes aerob és anaerob szennyvíztisztítási technológiák kialakításával foglalkozott. A hulladék és szennyvíziszap kezelés témakörében komposztálás, aerob és anaerob iszapkezelés összehasonlításával, különböző szerves hulladékok (sertéstrágya, marhatrágya, fehérje hidrolizátum) önálló és ko-szubsztrát rothasztásával, cellulóz tartalmú hulladékok és energia növények rothasztásával foglalkozott. Több mint 150 cikke jelent meg és több szennyvíziszap kezeléssel kapcsolatos könyv társszerzője.