

РОЛЬ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА В ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ 2-АМИНОБЕНЗОТИАЗОЛА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Ольга КОВАЛЕВА

Научный Центр прикладной и экологической химии

Pe baza cercetărilor cromatografice s-a examinat mecanismul proceselor de distrugere fotocatalitică a 2-amino-benzotiazolului în prezența complexșilor de fier. A fost demonstrată eficacitatea aplicării complexului citric fier-amoniacal, care poate fi unul de perspectivă în procesele de distrugere combinată fotocatalitică și microbiologică a compușilor din clasa benzotiazolilor în mediu ambiant.

The mechanism of photocatalytic destruction of 2-aminobenzothiazol in the presence of iron complexes is discussed, based on the data of chromatographic studies, the efficiency of double iron-citrate complex using in this process was shown. This compound was shown to be perspective for application in the processes of the combined photo-catalytic and microbiological destruction of benzothiazoles in the environment.

Введение

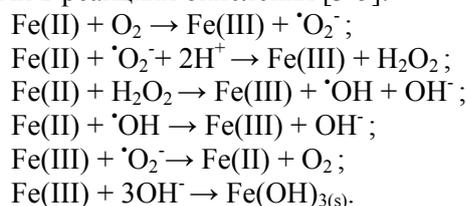
Предотвращение загрязнения поверхностных вод главным образом сбросами промышленных, хозяйственных/коммунальных сельскохозяйственных сточных вод является актуальным. При попадании органических загрязнителей в природную водную среду они подвергаются различным процессам трансформации. В последние годы особое внимание исследователей уделялось фотохимическим методам очистки водных систем. В этих процессах солнечное излучение, прежде всего ультрафиолетового диапазона, и воздействие микроорганизмов являются основными факторами, ответственными за трансформацию органических загрязнителей в поверхностных водах [1,2].

К особо стойким органическим загрязнителям водной среды и наиболее экологически опасным относятся бензотиазол (БТ) и его производные, принадлежащие к группе ксенобиотиков с бензольным кольцом, соединенным с тиазольным кольцом. Эти вещества производятся во всем мире для целого ряда назначений. В зависимости от заместителя в тиазольном кольце, они используются как фунгициды, в технологии производства кожи, в технологии гальванотехники как блескообразователи и стабилизаторы, в бумажной, текстильной и в химической промышленности. Метилбензтиазурон используется в качестве гербицида, аминобензотиазол (АБТ) применяется в текстильной промышленности как краситель, меркаптобензотиазол (МБТ) и его производные используются в больших количествах при производстве резины в качестве акселераторов вулканизации. Их суммарное производство в мире является многотонным, и сбросы в окружающую среду также существенны. Так, при истирании автомобильных шин МБТ и его производные со смывами воды с поверхности дорожного полотна попадают в водную среду вместе с промышленными и муниципальными сточными водами. Их высокая химическая стойкость, повышенная токсичность и ограниченная биodeградируемость позволяют считать их наиболее опасными веществами.

В последнее время фотохимическое поведение различных водных комплексов железа(III) стало объектом многочисленных исследований для фотокалалитической деградации стойких органических соединений. Различные авторы объясняли эффективность фоторедокс-процессов в зависимости от квантового выхода железа(II) и гидроксил-радикалов. Показано также, что образование гидроксил-радикалов зависит не только от присутствия в водном растворе частиц железа(III) и железосодержащих комплексов, но и от длины волны облучения и от pH.

В присутствии кислорода двухвалентное железо окисляется до трёхвалентного состояния, этот процесс сильно зависит от pH. Повышение скорости окисления Fe(II) с изменением pH приписывается более высокой реакционной способности кислорода по отношению к формам $\text{Fe}(\text{OH})^+$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, чем по отношению к форме Fe^{2+} . Этот процесс приводит к образованию супероксид-радикала (O_2^-), который является более реакционноспособной восстановленной формой кислорода. Этот радикал в свою очередь может взаимодействовать с двухвалентным железом, приводя к образованию H_2O_2 , который

вследствие фентоновской реакции позволяет получить радикалы $\cdot\text{OH}$, которые являются более активными в реакциях окисления [3-5]:



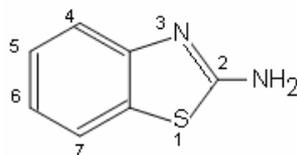
Радикал $\cdot\text{OH}$ может реагировать с Fe(II) с образованием Fe(III). Полученное трёхвалентное железо далее может участвовать в различных реакциях, и в первую очередь подвергается гидролизу с осаждением в форме тригидроксида железа Fe(OH)_{3(s)}. В то же время железо может образовывать комплексы с органическими веществами (L) и сохраняться в растворимой форме. Восстановление железа в комплексах Fe(III)-(L) также является вполне возможным процессом, например – посредством супероксид-радикала, либо по фоторедокс-механизму.

В качестве фотокатализаторов исследовался ряд лигандов, среди которых хорошие результаты были получены с применением комплекса железа с этилендиаминотетрауксусной кислотой (Fe(III)-EDTA) [6], нитрилтриацетата железа (Fe(III)NTA) [7] и ряда других соединений, которые в основном попадают с детергентами в водную среду со сбросами сточных вод. Их применение осуществлялось с учетом возможного наличия в водной среде, чтобы приблизить возможность фотокаталитической и биodeградации бензотиазолов под влиянием солнечного излучения и микроорганизмов в природной среде. Имеются также сведения о применении триоксалатоферрата(III) калия [8] для фотокаталитической деструкции атразина.

В связи с этим представляло интерес испытать возможность применения для этих целей соединений многоатомных гидроксикислот в качестве лигандов, в частности – цитратов, а также для сравнения – оксалатов, которые широко распространены в природе, в процессах фотокаталитической деструкции одного из широко применяемых соединений из группы бензотиазолов.

Методика исследований.

Нами было предпринято изучение фотокаталитической окислительной обработки одного из таких соединений – 2-аминобензотиазола (АБТ), в ходе фотохимического фентоновского процесса с участием ионов Fe³⁺. Это соединение было выбрано для изучения, так как оно обладает очень низкой биodeградируемостью, и его фотолиз при солнечном излучении также происходит очень незначительно. Это соединение широко распространено в окружающей среде и поверхностных водах, оно было обнаружено также на городских очистных сооружениях [9]. Его растворимость в воде составляет 310 мг·л⁻¹ при 25°C. Объектом исследования служил водный раствор 2-аминобензотиазол (АБТ), производства фирмы «Aldrich», Германия, с исходной концентрацией 0,5 мМоль/л.



В качестве лигандов нами были взяты соединения на основе простейших природных многоосновных оксикислот, которые распространены в природе. Среди них лимонная, а также щавелевая кислота.

Лимонная кислота HOOC-CH₂-C(OH)(COOH)-CH₂-COOH и щавелевая кислота HOOC-COOH принадлежат к наиболее распространенным кислотам растений. Они не адсорбируют солнечный свет и вследствие этого не могут являться фотodeградаторами в окружающей среде. Вместе с тем, они широко используются в промышленности и в быту и могут содержаться в сточных водах, могут образовывать различные комплексные соединения. Поэтому процесс комплексообразования между этими кислотами и переходными металлами, такими как железо, приводит к образованию комплексов, которые имеют полосу поглощения вплоть до видимого света, могут поглощать солнечный свет и подвергаться фотоокислению и фотовосстановлению по разным механизмам.

В качестве катализаторов фотодеструкции использовали Фентоновский реагент, включающий пероксид водорода с введением двойного цитратно-аммиачного комплекса железа(III) общей формулы $[2C_6H_5O_7Fe^{III} \cdot C_6H_6O_7(NH_4)_2 \cdot nH_2O]$ (CitrFe) или триоксалатоферрата калия $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (OxFe) с концентрации 0,5-1,0 мМ. Первый из них промышленно выпускается по ГОСТ ТУ 6-09-1114-76 (производитель – завод «Красный химик», СПб., Россия) и отличается высокой растворимостью в воде, поэтому не мог перекристаллизовываться по обычной методике. В связи с этим производили его очистку, для чего реагент растирался в ступке с этиловым спиртом, после чего производилась его фильтрация и сушка. Кроме того, производился его специальный синтез по методике, описанной в [10]. Для этого отдельно синтезировали кислоту $H_6[Fe_2(C_6H_4O_7)_3]$, 2 г которой затем растворяли в 20 мл воды и обрабатывали 8,8 мл 1 N NH_4OH . Испаряли на водяной бане и получали кристаллические пластины желто-зеленого цвета.

Триоксалатоферрат калия синтезировали по методике [11] путем смешения концентрированного раствора оксалата калия с сульфатом железа(III), взятыми в стехиометрических количествах. Раствор для кристаллизации помещали в эксикатор над серной кислотой. Кристаллы отфильтровывали, промывали небольшим количеством холодной воды и высушивали над серной кислотой в эксикаторе.

Исследования проводились на установке (рис.1) с использованием ламп ультрафиолетового облучения типа ДРТ-400 с длиной волны излучения 180-400 нм. Установка включала многопозиционную магнитную мешалку для одновременного изучения нескольких образцов, а также воздушное охлаждение ламп для стабилизации температуры в процессе исследований.



Рис.1. Общий вид лабораторной установки для изучения фотокаталитических процессов.

Концентрацию АБТ в растворе и степень его деструкции определяли методом жидкостной хроматографии на хроматографе марки HPLC Agilent Technology на колонке (15 x 3 мм) с обратной фазой C_{18} , в системе ацетонитрил : вода (20:80), скорость потока составляла 1 мл/мин, детектор УФ - 265 нм.

Кинетику деградации АБТ изучали анализом HPLC с обратной связью при различных разрешениях в течение времени. Для количественной оценки степени деградации был построен калибровочный график, что позволило количественно оценить степень его деградации в различных условиях. Расчеты изменения концентрации АБТ производили по изменению интенсивности пиков и их площади на хроматограммах и изменению их в зависимости от времени и условий фотооблучения.

Результаты исследований и их обсуждение

Предварительно было установлено, что при прямом фотолизе при $pH=7,0$ и в присутствии света АБТ не поглощает солнечный свет и таким образом не подвергается прямому фотолизу и, соответственно, никакой трансформации этого соединения не происходит. Но в присутствии Фентоновских реагентов (CitrFe и OxFe) на хроматограммах наблюдалось снижение пика АБТ ($t_R = 6,8$ мин) и появились новые пики при более коротком времени задержания. Пики, которые проявлялись при $t_R = 1,3$ мин., мы отнесли к окислительной среде, поскольку в ее отсутствие их не было. Другие небольшие пики могут характеризовать различные метаболиты, которые мы не идентифицировали.

Как было отмечено, триоксалатоферрат(III) калия в составе раствора обладает восприимчивостью к свету. Под его действием, в соответствии с количеством поглощенного света, ионы трехвалентного железа окисляют ионы щавелевой кислоты в угольную, а сами переходят в двухвалентное состояние.

Хроматограммы (рис.2 А), снятые в присутствии этого комплекса железа(III), свидетельствуют, что изменение его концентрации в растворе несколько влияет на фотокаталитическую активность и степень деструкции АБТ. В то же время при дополнительном введении в раствор оксалатного комплекса пероксида водорода (рис.2 Б) эффективность фотокаталитической деструкции АБТ существенно возрастает.

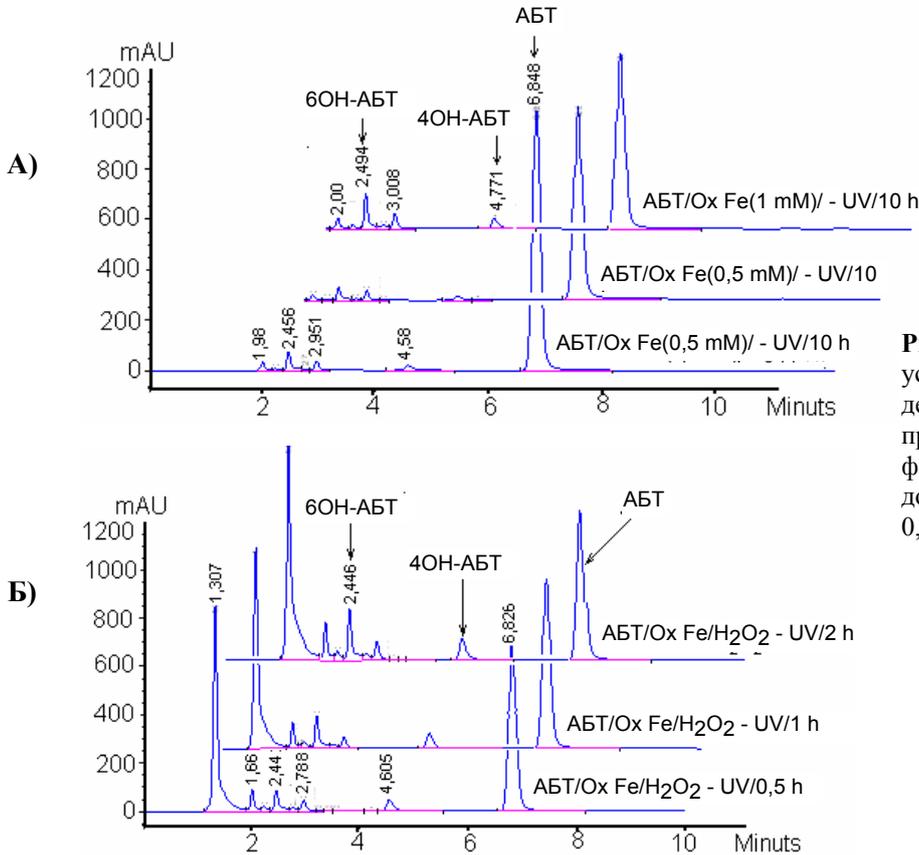


Рис.2. Влияние длительности и условий УФ-облучения на деструкцию АБТ (0,5 мМ) в присутствии (А) триоксалатоферрата (III) калия (1,0 мМ) и дополнительном введении 0,3 мМ H₂O₂ (Б).

Данные сравнительного анализа показывают, что в присутствии только оксалатного комплекса степень деструкции АБТ незначительна, но с течением времени, при облучении до 10 часов, она возрастает до 12% (рис.3. крив.1 и 2). Однако при совместном присутствии триоксалатоферрата(III) калия и пероксида водорода при УФ- облучении (рис.3. крив.3) они проявляют фотокаталитическое действие, в результате чего, по аналогии с реагентом Фентона, протекает ряд редокс-процессов с образованием активных радикалов ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{HO}_2$, $\cdot\text{O}_2^-$ и других) [5]. Совокупность стадий, протекающих по радикально-цепному и ионно-молекулярному механизму, в конечном счете приводит к повышению степени деструкции АБТ почти до 50%.

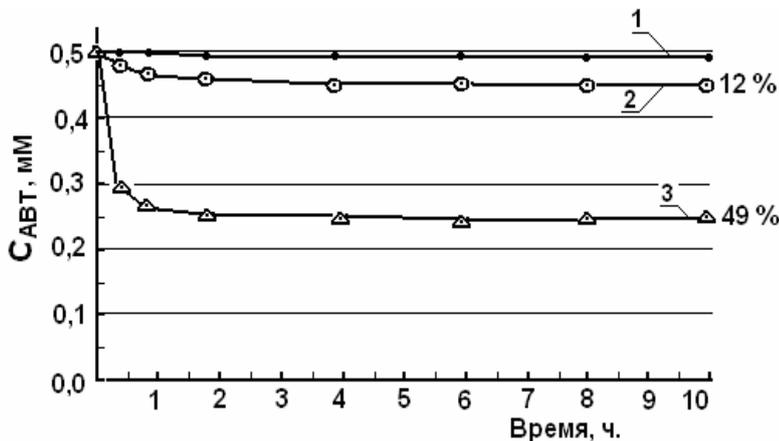


Рис.3. Кинетика фотодegradации АБТ в растворе ($C_{\text{исх.}} = 0,5 \text{ мМ}$) при УФ-облучении ($\lambda = 253 \text{ нм}$) в присутствии 0,5 мМ H₂O₂ (крив.1), триоксалатоферрата калия (OxFe) - 0,5 мМ (крив.2), и 0,5 мМ OxFe + 0,5 мМ H₂O₂ (крив.3).

Как следует из рис.4, при прямом фотолизе раствора АБТ (0,5 мМ) при его рН = 7,0 в течение 10 часов облучения никакой его трансформации не наблюдается. Об этом свидетельствуют и кинетические зависимости (рис.5, крив.1), построенные на основе площади пиков на хроматограммах в растворе АБТ в условиях прямого фотолиза, которые не выявили наличия деструкционных процессов, и концентрация АБТ оставалась практически неизменной в течение 10 часов облучения. При введении пероксида водорода (рис.5, крив.2) деструкции подвергается 10-11 % АБТ от его исходного количества в растворе.

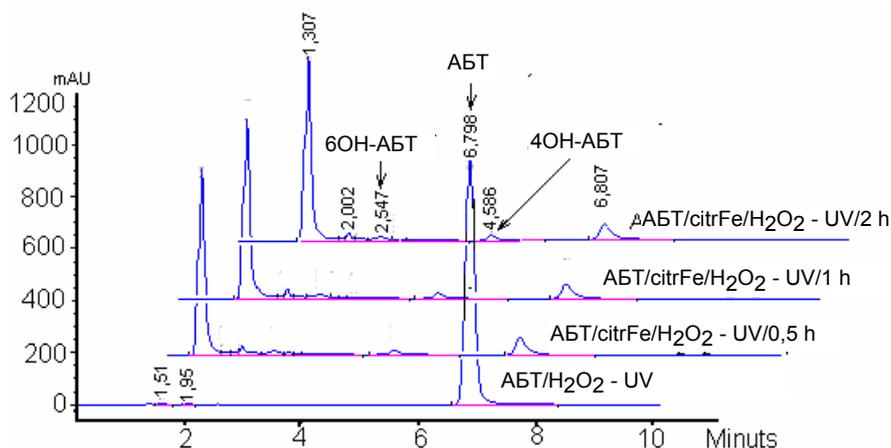


Рис.4. Кривые HPLC фотокаталитической деструкции АБТ ($C_{исх.} = 0,5 \text{ мМ}$) в зависимости от времени облучения: в присутствии CitrFe (1,0 мМ)/ H_2O_2 (1,0 мМ) и H_2O_2 (1,0 мМ).

Интересными представляются данные хроматографических исследований деструкционных процессов с использованием цитратно-аммиачного комплекса железа (Ш). При его самостоятельном введении в раствор деструкционные процессы начинают протекать более интенсивно, причем наблюдается некоторая разница в действии этого реагента фабричного изготовления и перекристаллизованного CitrFe (рис. 5, крив. 3, 4). Качественный анализ фабричного реагента выявил в его составе некоторое количество свободных ионов железа (Ш), образовавшихся за счет гидролиза цитратно-аммиачного комплекса, которые при нейтральном рН могут образовывать гидроксиды и приводить к флокуляции органических соединений.

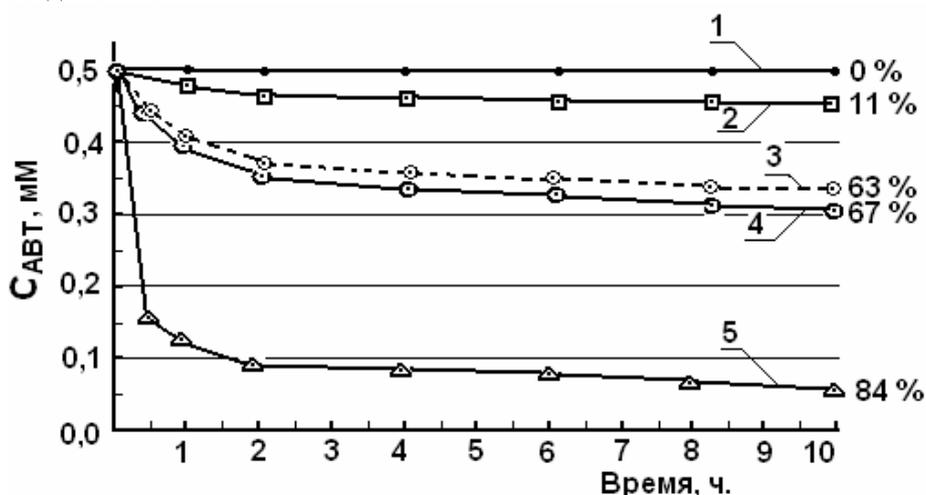
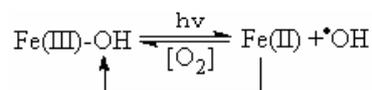


Рис.5. Кинетика фотодеструкции АБТ ($C_{исх.} = 0,5 \text{ мМ}$) в присутствии цитратно-аммиачного комплекса железа (CitrFe) при УФ-облучении ($\lambda = 253 \text{ нм}$): 1 – прямой фотолиз; 2 – в присутствии 0,5 мМ H_2O_2 ; 3 - CitrFe очищенный; 4 – CitrFe (фабричный); 5 – CitrFe + H_2O_2 (0,5 мМ).

Повышение степени деструкции АБТ при использовании только CitrFe в условиях УФ-облучения, по-видимому, обусловлено тем, что в данном случае начинает работать фотокаталитический механизм

реакции, связанный с образованием гидроксил-радикала, формирующегося в результате фотодиссоциации $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ за счет гидроксильной группы OH в составе оксикислотного цитратного комплекса железа. Ранее было показано [12], что при УФ-облучении ионы железа(III) приводили к окислению органических соединений в растворе. Агентом, ответственным за эту реакцию, как предполагалось, был гидроксил-радикал, образовавшийся в результате фотодиссоциации $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.



Радикал OH^\bullet обладает повышенным значением свободной отрицательной энергии (263 кДж/моль), вследствие чего термодинамически проявляет высокие реакционные окислительные свойства по отношению к органическим веществам, окисляя их молекулы по механизму отщепления атома водорода с образованием молекулы воды по реакции общего вида: $\text{RH} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{R} + \text{H}_2\text{O}$ [5].

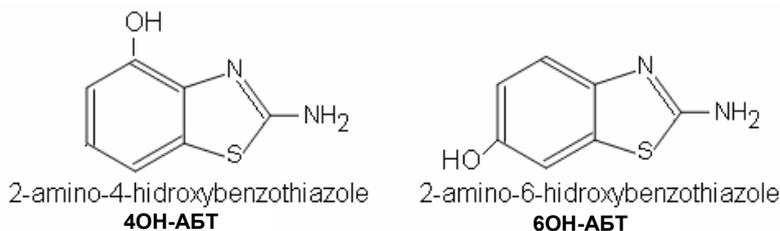
Совместное введение цитратно-аммиачного комплекса железа(III) и пероксида водорода существенно повысило эффективность деструкционного процесса, степень которого возросла до 84 %. Как следует из рис.5, крив.5, в присутствии смеси $\text{CitFe}/\text{H}_2\text{O}_2$ уже через 0,5 часа и более УФ- воздействия интенсивность пика на хроматограммах при $t_R = 6,8$ мин., характеризующего концентрацию АБТ в растворе, резко снижается. В этих условиях формируется феномен реагента Фентона $[\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}]$, связанный с образованием ряда активных радикалов в гомогенных условиях процессов, которые обеспечивают фотокаталитическую деструкцию и минерализацию сложных органических молекул [3]. В основе механизма этих реакций лежат процессы, приведенные в таблице. Наиболее активными и долгоживущими радикалами являются OH^\bullet и система $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet$, которые обуславливают последующие процессы разрыва молекулярных связей и трансформацию органических соединений до различных промежуточных соединений, вплоть до простых неорганических форм CO_2 , H_2O , минеральных солей.

Таблица

Основные гомогенные реакции генерирования активных радикалов в системе $[\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}]$ [4,5]

№	Реакция	Rate constant ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
1	$\text{Fe}(\text{III}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{III}) + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$	51
2	$\text{Fe}(\text{III}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{III}) + \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet + \text{H}^+$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
3	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$3,3 \cdot 10^7$
4	$\text{Fe}(\text{III}) + \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}(\text{II}) + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$7,8 \cdot 10^5$
5	$\text{Fe}(\text{II}) + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{Fe}(\text{III}) + \text{OH}^-$	$3,2 \cdot 10^8$
6	$\text{Fe}(\text{II}) + \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet \rightarrow \text{Fe}(\text{III}) + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,3 \cdot 10^8$
7	$\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet + \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2,3 \cdot 10^6$
8	$\text{OH}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7,1 \cdot 10^9$
9	$\text{OH}^\bullet + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \cdot 10^9$

Фотокаталитическое окисление органических соединений, как правило, является многостадийным процессом с образованием ряда промежуточных соединений. Об этом свидетельствуют небольшие пики на хроматограммах (рис. 3 и 5). Пики на приведенных хроматограммах при времени задержания $t_R = 4,58$ и $t_R = 2,54$ мы идентифицировали как относящиеся к продуктам окисления АБТ, а именно: 4ОН-АБТ и 6ОН-АБТ, с соответствующими структурными формулами:



Ранее А.Бунеску [13] подтвердил их образование на основе специального синтеза и хроматографического исследования этих соединений, являющихся одними из важных промежуточных ингредиентов,

которые могут в дальнейшем подвергаться полной фотокаталитической трансформации в другие продукты окисления, вплоть до минерализации.

Как свидетельствуют полученные данные (рис.6, крив.1,3), формирование промежуточного комплекса 6ОН-АБТ протекает более интенсивно в первые 2 часа фотооблучения, однако в дальнейшем его количество заметно снижается. Это свидетельствует о неустойчивости этого промежуточного комплекса в данном процессе. Далее он трансформируется в другие продукты фотокаталитической деградации, вплоть до минерализации. Образование же промежуточного комплексного соединения 4ОН-АБТ более замедленно во времени (рис.6, крив.2,4), и его концентрация в растворе по мере увеличения продолжительности фотооблучения изменяется в незначительной степени.

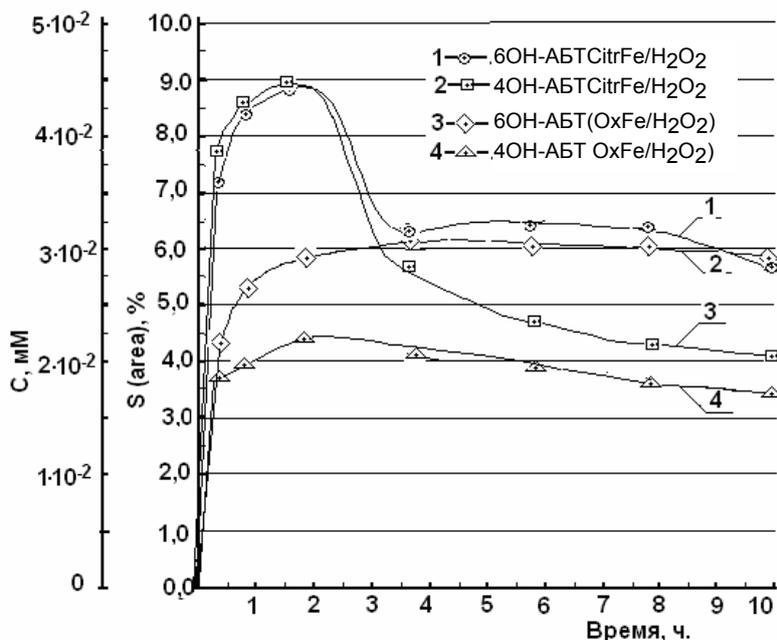


Рис.6. Изменение процентного соотношения промежуточных соединений 6ОН-АБТ (крив.1, 3) и 4ОН-АБТ (крив.2, 4) на хроматограммах HPLC при фотокаталитической деструкции 0,5 мМ раствора АБТ и их концентрации в зависимости от испытуемых комплексов CitrFe (крив.1, 2) и OxFe (крив. 3, 4) при их УФ-облучении.

Проведенные исследования позволили предложить, по аналогии с [13], схему фотокаталитической деградации АБТ (рис.7). Она включает образование промежуточных соединений 4ОН-АБТ и 6ОН-АБТ, их доокисление и разрыв бензольного кольца с последующей минерализацией органических веществ.

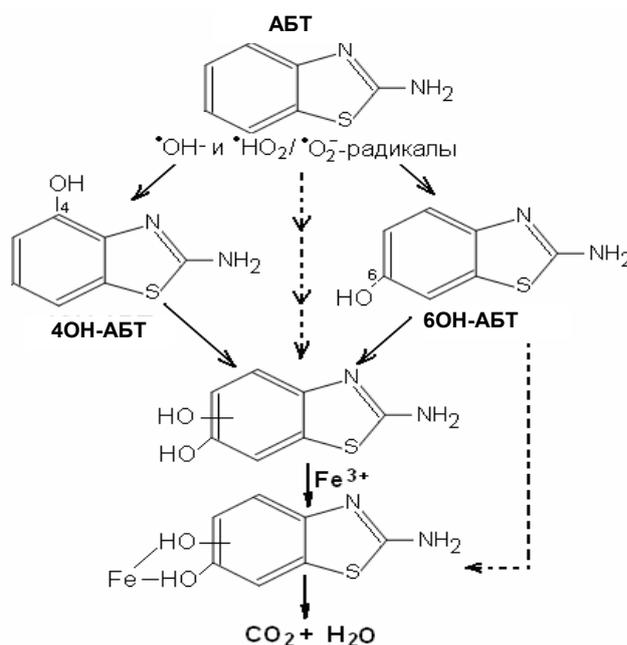


Рис.7. Схема процессов фотокаталитической деградации АБТ.

При этом обнаруживаемые промежуточные соединения являются химически менее стойкими, которые, согласно исследованиям [14], в природных условиях могут в дальнейшем подвергаться более ускоренной биохимической деструкции под воздействием микробактерий типа *Rodococcus* или почвенных грибов [15].

Заклучение

Установлено влияние железосодержащих комплексов на процессы фотокаталитической деструкции 2-аминобензотиазола в водной среде в присутствии оксалатного и цитратного комплексов железа (Ш), показана эффективность использования для этих целей двойного железо-аммиачного цитратного комплекса, который может быть перспективен в процессах комбинированной фотокаталитической и микробиологической деструкции соединений из класса бензотиазолов в окружающей среде. Анализ хроматограмм HPLC позволил предложить схему механизма деструкционного процесса.

Литература:

1. Kloepfer A., Jekel M and Reemtsma T. Occurrence, sources, and fate of benzothiazoles in municipal treatment plants // Environ. Sci. Technol., 2005, 39, 3792-3798.
2. Gaja M.A., Knapp J.S. removal of 2-mercaptobenzothiazole by activated sludge a cautionare note // Wat.Res., 1988, 32, 3786-3789.
3. Сычев А.Я., Дука Г.Г. Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами. - Кишинев: Изд. - полигр. центр МолдГУ, 2002, ч.1, - 442с; ч.2, - 336с.
4. Walling C. Fenton's reagent resivited // Acc.Chem.Res., 1975, 8, p.125-131.
5. Kwan W.P., Voelker B.M. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite // Environ. Sci. Technol., 2002, 36, p.1467-1476.
6. Nuttal R.H. and Stalkir D.M. Structure and bonding in the metal complexes of ethylenediaminetetra-acetic acid. // Talanta, 1977, 24, 355-360.
7. Andrianirinaharivelo S.L., Pilichowski J-F. and Bolt M. Nitrioltriacetic acid transformation photo-induced by complexation with iron(III) in aqueous solution // Transition Met.Chem., 1993, 18, 37-41.
8. Balmer M.E. and Sulzberger B. Atrazine Degradation in Irradiated Iron/Oxalate System: Effect of pH and Oxalate // Environ. Sci.Technol., 1999, 33, 2418-2424.
9. Kloepfer A., Gniitss R., Jekel M and Reemtsma T. Occurrence of benzothiazoles in municipal astewater and their fate in biological treatment // Wat. Sci. Technol., 2004, 50, 203-208.
10. Paul Pascale. Nouveau traite de Chimie minerale. - Paris, 1956, т.17/1, 18, с.288.
11. Брауэр. Руководство к неорганическому синтезу. - Москва: Химия, 1975, т.5, с.238-239.
12. Bates H.G.C. and Uri N. Oxidation of Aromatic Compounds in Aqueous Solution by Free radicals Produced by Photo-excited Electron Transfer in Iron Complexes // J.Am.Chem.Soc., 1953, 75, 2754-2759.
13. Bunescu A., Besse-Hoggan P., Sancelme M., Cincilei A., Mailhot G., Delort A.-M. Microbial degradation of 2-benzothiazole derivatives: A review, chapter of book in Environmental biodegradation reserach foccus. Nova publishers. - New York, 2008, 159-187.
14. Haroune N., Comburieu B., Besse P. and al. Benzothiazole degradation by Rhodococcus pyridinovorans strain: evidence of catechol 1,2-dioxygenase activity // Appl. Environ. Microbiol., 2002, 68, 6114-6120.
15. MD Patent Application nr. a 2008 0259 from 08.10.2008: Strain of micromycete *Penicillium corylophilum* – destroyer of atrazine and benzothiazoles. Authors: A.Cincilei, A.-M.Delort, S.Tolocichina, I.Dragalin, A.Bunescu, P. Besse-Hoggan, M.Sancelme.

Исследования выполнены в рамках проекта 06.411.040А. „Intensificarea proceselor fizico-chimice și biochimice de tratare a apelor naturale și reziduale”. Автор выражает благодарность д.х.н. Драгалину И.П. за помощь в снятии хроматограмм HPLC и в их интерпретации.

Prezentat la 26.01.2010