



CYCLOLAB

Cyclodextrin Research & Development Laboratory Ltd.
Mail address: Budapest, P.O.Box 435, H-1525 Hungary
Location: Illatos út 7., Budapest, H-1097-Hungary
TEL: (361) 347-60-60 or -70, FAX: (361) 347-60-68
E-mail: cyclolab@cyclolab.hu
Homepage: www.cyclolab.hu



CIKLODEXTRINEK KOMPLEXKÉPZÉSE NÖVÉNYVÉDŐSZEREKKEL ELŐKÍSÉRLETEK

JELENTÉS

NKFP-3/020/2005

MOKKA


III.4a



Készítették: Dr. Fenyvesi Éva, Iványi Róbert

Ellenőrizte: Dr. Sente Lajos

2006. szeptember 15.

	Kísérleti terv oktanol/víz megoszlási hányados meghatározására javasolt új extrapolációs módszer validálására	Report No: CYL II.1.4.
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL II214
		Date: 2006. 09. 15.
		Page : 2 of 14

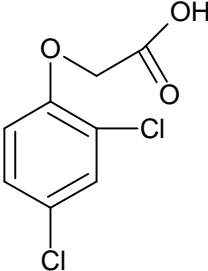
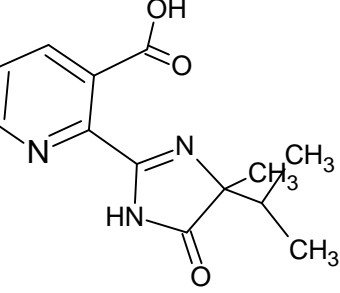
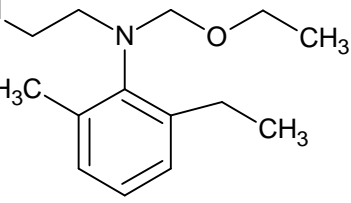
TARTALOM


Bevezetés	3
Ciklodextrinek kölcsönhatása növényvédőszerrel	7
Anyagok és módszerek	8
2.2. Oldékonysági izotermák felvétele.....	9
A K_{oCD} meghatározás menete	9
Eredmények	9
Összefoglalás	13
Irodalomjegyzék	13

Bevezetés

Felvettük a kapcsolatot a Nitrokémia Zrt igazgatójával, hogy a balatonfüzfői gyártelep környezeti rehabilitációjához kapcsolódó modellterületet válasszunk demonstrációs kísérleteinkhez. A Nitrokémia 2000 Rt. által gyártott, hazánkban széles körben felhasznált fenoxykarbonsavak, triazinok, klór-acetanilid típusú gyomirtószer a gyártás során különböző közti- és melléktermékekkel együtt a talajba és a talajvízbe vízbe kerültek. Az itt gyártott növényvédőszer főbb kémiai csoportjait mutatja az 1. táblázat egy-egy jellemző példával.

1. táblázat A növényvédőszer főbb kémiai csoportjai:


Fenoxisavak	 <p>2,4-diklórfenoxiecetsav (2,4-D)</p>
Triazinok	
Klór-acetanilidek	 <p>Acetochlor</p>

	Kísérleti terv oktanol/víz megoszlási hányados meghatározására javasolt új extrapolációs módszer validálására	Report No: CYL II.1.4.
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL II214
		Date: 2006. 09. 15.
		Page : 4 of 14

A 2-4. táblázatban a fenoxikarbonsav, triazin és acetanilid típusú növényvédőszer sorolunk fel.

2. táblázat Fenoxikarbonsav típusú növényvédőszer

Kereskedelmi név	Kémiai név	Chemical abstract regisztrációs szám
Cyfluthrin	Cyano(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)methyl 3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylic acid	68359-37-5
Cyhalothrin	R+S)- α -Cyano-3-phenoxybenzyl (1S+1R)-cis-3-(Z-2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl)2,2-dimethylcyclopropanecarboxylic acid	91465-08-6
Cypermethrin	3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethyl Cyclopropanecarboxylic acid cyano(3-phenoxyphenyl)methyl ester	52315-07-8
Cyphenothrin	α -cyano-3-phenoxybenzyl 2,2-dimethyl-3-(2-methylpropenyl)cyclopropanecarboxylate	39515-40-7
Deltamethrin	(S)- α -Cyano-m-phenoxybenzyl (1R,3R)-3-(2,2-dibromovinyl)2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate	52918-63-5
Diclofop	2-(4-(2,4-Dichlorophenoxy)phenoxy)propanoic acid	40843-25-2
2-4,D	2,4-Dichlorophenoxyacetic acid	94-75-7
Dichlorprop	2-(2,4-Dichlorophenoxy)propionic acid	120-36-5
Difenoconazole	1-((2-(2-chloro-4-(4-chlorophenoxy)phenyl)-1H-1,2,4-Triazole	119446-68-3
Fenoxaprop	2-(4-((6-Chloro-2-benzoxazolyl)oxy)phenoxy)propionic acid, ethyl ester,(+)-	66441-23-4
Fenpropathrin	α -Cyano-3-phenoxybenzyl 2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylate	39515-41-8
Fluazifop	Butyl 2-(4-((5-(trifluoromethyl)-2-pyridinyl)oxy)phenoxy)propanoate	69806-50-4
Flumiclorac	Pentyl 2-chloro-4-fluoro-5-(3,4,5,6-tetrahydrophthalimido)phenoxyacetate	87546-18-7
Lactofen	1'-(Carboethoxy)ethyl 5-(2-chloro-4-(trifluoromethyl)phenoxy)-2-nitrobenzoate	77501-63-4
MCPA	2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic acid	94-74-6
MCPB	4-(2-Methyl-4-chlorophenoxy)butyric acid	94-81-5
Mecoprop	2-(2-Methyl-4-chlorophenoxy)propionic acid	7085-19-0
Permethrin	3-(2,2-dichloroethenyl)-2,2-dimethyl-cyclopropanecarboxylic acid (3-phenoxyphenyl)methyl ester	52645-53-1
Phenothrin	(3-Phenoxyphenyl)methyl d-cis and trans* 2,2-dimethyl-3-(2-dimethyl-3-(2-methylpropenyl)cyclopropanecarboxylic acid	26002-80-2
Quizalofop	2-(4-((6-chloro-2-quinoxalinyloxy)phenoxy)-Propanoic acid ethyl ester	76578-14-8
Resmethrin	(5-Benzyl-3-furyl)methyl 2,2-dimethyl-3-(2-methylpropenyl)cyclopropanecarboxylate	10453-86-8
Triadimefon	1-(4-Chlorophenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanone	43121-43-3
Triadimenol	1-(4-Chlorophenoxy)- α -(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazole-1-ethanol	55219-65-3
Tralomethrin	2,2-Dimethyl-3-(1,2,2,2-tetrabromoethyl)cyclopropanecarboxylic acid, cyano(3-phenoxyphenyl)methyl ester	66841-25-6

	Kísérleti terv oktanol/víz megoszlási hányados meghatározására javasolt új extrapolációs módszer validálására	Report No: CYL II.1.4.
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL II214
		Date: 2006. 09. 15.
		Page : 5 of 14

3. táblázat Néhány triazin típusú növényvédőszer

Kereskedelmi név	Kémiai név	Chemical abstract regisztrációs szám
Atrazine	2-Chloro-4-(ethylamino)-6-(isopropylamino)-s-triazine	1912-24-9
Azinphos-methyl	O,O-Dimethyl S-((4-oxo-1,2,3-benzotriazin-3(4H)-yl)methyl) phosphorodithioate	86-50-0
Cyanazine	2-Chloro-4-((1-cyano-1-methylethyl)amino)-6-(ethylamino)-s-triazine	21725-46-2
Hexazinone	3-Cyclohexyl-6-(dimethylamino)-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H)-dione	51235-04-2
Metribuzin	4-amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-(methylthio)-1,2,4-Triazin-5(4H)-one	21087-64-9
Prometon	2,4-Bis(isopropylamino)-6-methoxy-s-triazine	1610-18-0
Prometryn	2,4-Bis(isopropylamino)-6-(methylthio)-s-triazine	7287-19-6
Prosulfuron	1-(4-Methoxy-6-methyl-triazine-2-yl)-3-(2-(3,3,3-trifluoropropyl)phenylsulfonyl)urea	94125-34-5
Simazine	2-Chloro-4,6-bis(ethylamino)-s-triazine	122-34-9
Terbuthylazine	2-tert-Butylamino-4-chloro-6-ethylamino-s-triazine	5915-41-3
Triasulfuron	3-(6-Methoxy-4-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-(2-chloroethoxy)phenylsulfonyl)urea	82097-50-5

4. táblázat Néhány acetanilid típusú növényvédőszer

Kereskedelmi név	Kémiai név	Chemical abstract regisztrációs szám
Acetochlor	2'-Ethyl-6'-methyl-N-(ethoxymethyl)-2-chloroacetanilide	34256-82-1
Alachlor	2-Chloro-N-(2,6-diethylphenyl)-N-(methoxymethyl)acetamide	15972-60-8
Mefluidide	N-(2,4-Dimethyl-5-(((trifluoromethyl)sulfonyl)amino)phenyl)acetamide	53780-34-0
Metolachlor	2-Chloro-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylphenyl)acetamide	51218-45-2
Dimethenamid	2-chloro-N-(2,4-dimethyl-3-thienyl)- N-(2-methoxy-1-methylethyl)-Acetamide	87674-68-8
Propachlor	2-Chloro-N-isopropylacetanilide	1918-16-7


A listákat az Amerikai Környezetvédelmi Ügynökség peszticidek kereskedelmi és kémiai neveinek gyűjteményéből vettük át [1]. Vastag betűvel jelöltük a Magyarország talajaiban és felszíni vizeiben is gyakorta megtalálható anyagokat.

A következő ábrákon 2005-ben a felszíni és felszín alatti vízmintákban meghatározott hatóanyagok gyakoriság-eloszlása látható [2]. A TIM pontokhoz kapcsolódó figyelő-kutakból származó mintákat két laboratórium – a Fejér Megyei és a BAZ Megyei – vizsgálta. A felszín alatti vizsgálatok során 137 db vízmintát vizsgáltak meg, melyek közül 59 db vízminta

tartalmazott kimutatási határérték feletti koncentrációban növényvédő szer hatóanyagot, a pozitív esetek száma 78 volt.



1. ábra Felszíni és felszín alatti vizekben talált növényvédőszer gyakorisága

	Kísérleti terv oktanol/víz megoszlási hányados meghatározására javasolt új extrapolációs módszer validálására	Report No: CYL II.1.4.
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL II214
		Date: 2006. 09. 15.
		Page : 7 of 14

Az ábrák adatait elemezve megállapíthatjuk, hogy a felszíni és a felszín alatti vízmintákból kimutatott hatóanyagok köre részben fedi egymást. Míg a felszíni vizekből 14 féle hatóanyag, addig a felszín alattiakból 11 volt meghatározható. A legmeglepőbb eredmény, hogy eltérően minden eddigi felszín alatti vízvizsgálati eredménytől, atrazin hatóanyag és metabolitjai a felszín alatti mintákban nem voltak meghatározhatóak. Nagy mozgékonyaságuk miatt, a klórfenoxi alkánsavak szinte teljes palettája megjelent a felszín alatti vizekben, és a metolaklór alkalmazásának növekedését mutatja, hogy leggyakrabban volt meghatározható ezekben a mintákban. Megjelenését magyarázza magas vízdoldhatósága (530 mg/l) és mérsékelt adszorpciós koefficiens értéke (Koc: 200ml/g).


Ciklodextrinek kölcsönhatása növényvédőszerrel

A ciklodextrinek a legtöbb növényvédőszerrel kölcsönhatásba lépnek, zárványkomplexet képeznek velük. Sente és Szejtli monográfiájában 1996-ban 77 irodalmi hivatkozás alapján foglalta össze az addig vizsgált növényvédőszerrel a ciklodextrines komplexképzéssel elérhető hatásokat [3]:

- fázis átalakulás (folyadékok, olajok szilárd formába hozása),
- stabilizálás,
- szolubilizálás,
- a nedvesedés javítása,
- a kioldódás fokozása,
- hatékonyságnövekedés miatt csökkenthető a dózis és ezzel csökken a talajszennyezés is.

A felsorolt előnyök miatt számos növényvédőszer formulálására dolgoztak ki eljárást ciklodextrines komplexképzésre alapozva.

A ciklodextrinnel való kölcsönhatás egyik bizonyítéka, hogy jelenlétében megváltozik az adott vegyület mozgékonyasága elektromos térben, amit kapilláris elektroforézis során észlelünk. Számos növényvédőszer királis elválasztását valósították meg kapilláris

	Kísérleti terv oktanol/víz megoszlási hányados meghatározására javasolt új extrapolációs módszer validálására	Report No: CYL II.1.4.
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL II214
		Date: 2006. 09. 15.
		Page : 8 of 14

elektroforézissel ciklodextrint vagy valamilyen származékát alkalmazva királis szelektorként [4]. A kétféle izomer nem egyformán hatékony és nem is egyformán bomlik le a talajban [5].

Atrazin, simazin és metribuzin ciklodextrines komplexálásával a lassúbb hatóanyagleadás miatt csökkent a hatóanyag kimosódása (leaching) és a talajvíz szennyezése [6].

β CD és különösen annak vízben jól oldódó származéka, a hidroxipropil β CD segíti a 2,4-diklórfenoxiecetsav (2,4-D) deszorpcióját a talajrészecskékről [7, 8]. Szintén jó hatásfokkal lehet eltávolítani a talajról a nirflurazon növényvédőszer α -, β -, és γ -ciklodextrin segítségével [9, 10]. Metil- β -ciklodextrin és a ciklodextrin-polimerek vizes oldata a szerves oldószerekhez hasonló hatásfokkal oldja le a talajszemcsékről a PAH-vegyületeket és peszticideket (pl. pentaklórfenolt) [11].

Pentaklórfenollal (PCP), az USA-ban az egyik leggyakrabban használt növényvédőszerrel szennyezett talajok esetén a talajmosás hatásfoka jelentősen javul CD alkalmazásával (pl. 0,7% HPBCD oldattal 3,5-szeresére a vízhez képest), és a CD jelenléte gyorsítja a PCP elektrokémiai lebontását is (0,7% HPBCD oldattal 3-szoros bomlási sebesség a talajextraktumban), ugyanakkor a CD is reagál a hidroxil-gyökökkel, ugyanúgy lebomlik az elektrolízis során [12]. A fotokatalitikus bomlással szemben viszont védi a PCP-t a komplexálás [13]. A körülmények helyes megválasztásával pl. a besugárzási idő növelésével a folyamatok úgy irányíthatók, hogy a PCP eltávolítás mérlege pozitív legyen, bár akkor a BCD bomlása is jelentőssé válik


Anyagok és módszerek

A kísérletekhez felhasznált ciklodextrinek a Cyclolab vagy a Wacker Chemie (München, Németország) termékei.

Random metilezett β -ciklodextrin (RAMEB, CYL 1859)

Hidroxipropil β -ciklodextrin (HPBCD, CYL 2278)

A felhasznált modell talajszennyezőanyagok Aldrich termékek, melyeket további tisztítás nélkül használtunk.

	Kísérleti terv oktanol/víz megoszlási hányados meghatározására javasolt új extrapolációs módszer validálására	Report No: CYL II.1.4.
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL II214
		Date: 2006. 09. 15.
		Page : 9 of 14

2.2. Oldékonysági izotermák felvétele

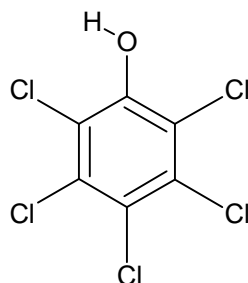
A ciklodextrinnel való kölcsönhatás mérésére, az egyes ciklodextrin származékok összehasonlítására oldékonysági izotermákat vettünk fel. 5 ml 0, 2, 4, 6, 8 és 10% CD származékot tartalmazó vizes oldatot készítettünk, majd ehhez 4-5 mg vizsgálandó anyagot mértünk. Mágneses keverővel kevertettük 24 órán át, majd üvegszűrőn élesre szűrtük, és a szűrletet megfelelő hígítás után fotometriásan mértük. Az oldott anyag koncentrációját az előzetesen felvett kalibrációs egyenes alapján határoztuk meg.

A K_{oCD} meghatározás menete

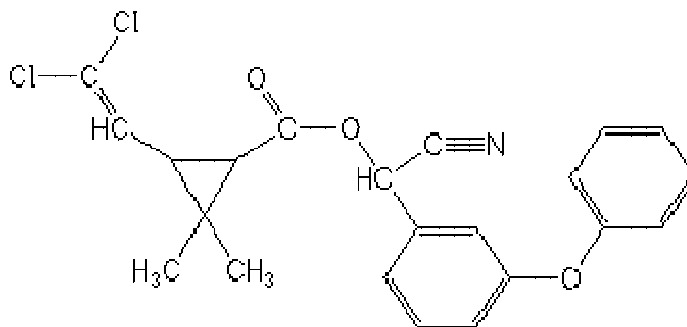
2,5 ml oktanollal telített vizes fázist és 2,5 ml a vizsgált anyagot 5mg/ml-es koncentrációban tartalmazó vízzel telített oktanolt kevertettünk szobahőmérsékleten mágneses keverővel 5 órán át, majd egy éjszakát állni hagytuk. Másnap szétválasztottuk a fázisokat (szükség esetén centrifugálással), majd megfelelő hígítás után (a vizes fázist kétszeresre hígítottuk 96%-os etanollal, az oktanolos fázist 10-1000-szeresre 50%-os vizes etanollal) felvettük az UV spektrumokat. A koncentrációkat az előzetesen meghatározott kalibrációs egyenes alapján határoztuk meg. A mérésekhez HP 8452 A típusú fotométert használtunk.

Eredmények

Háromféle modellanyagot vizsgáltunk: pentaklórfenolt, cipermetrint és a Metachlorphenprop nevű peszticideket. Képleteiket az 2. ábrán láthatjuk.

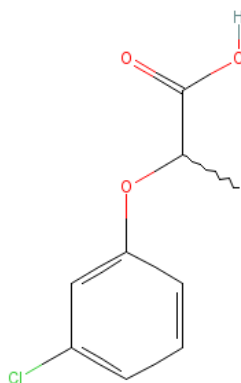


2.a ábra A pentaklórfenol szerkezeti képlete



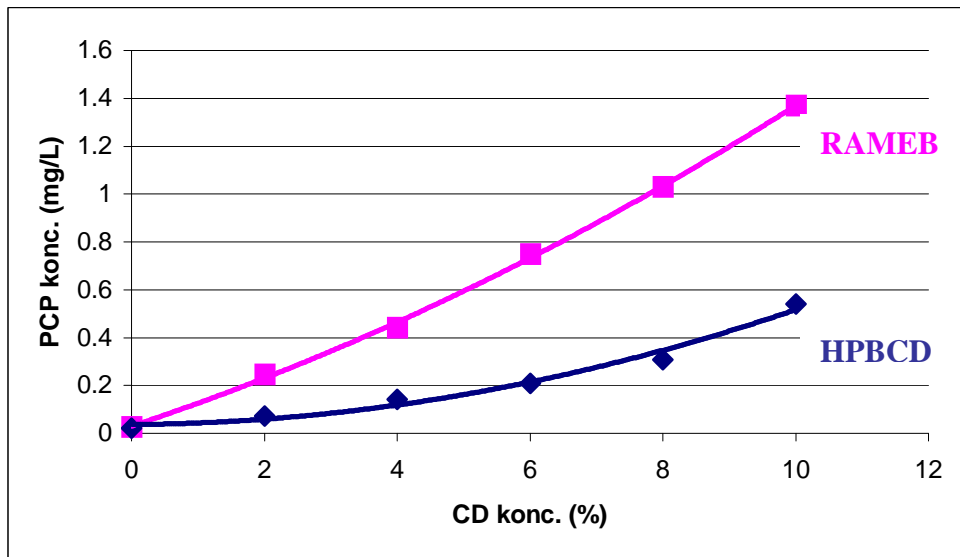
2.b ábra A cipermetrin szerkezeti képlete

(*RS*)- α -ciano-3-fenoxibenzil (1*RS*,3*RS*;1*RS*,3*SR*)-3-(2,2-diklórvinil)-2,2-dimetil-ciclopropán-
karboxilát



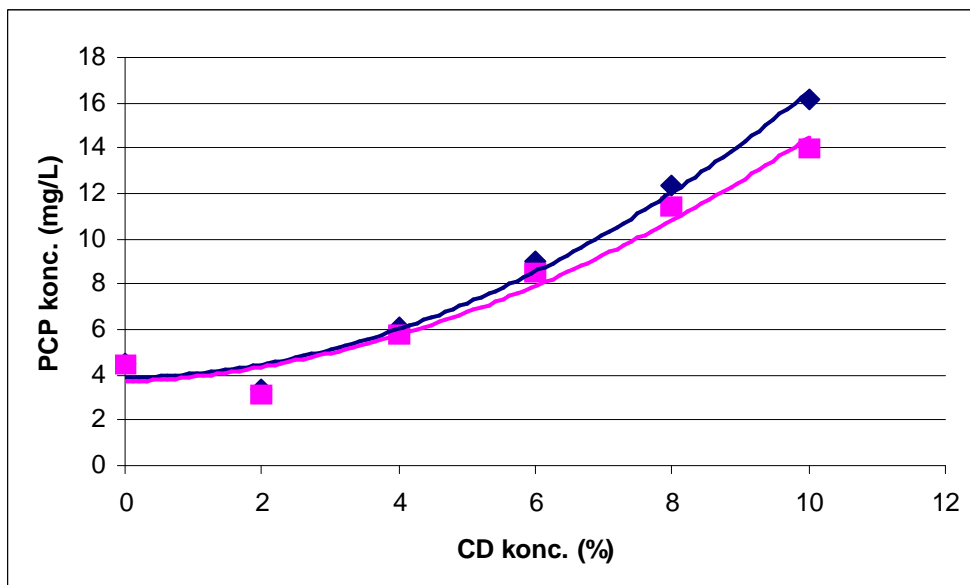
2.c ábra A Metachlorphenprop (2-(3-klórfenoxi)-propánsav) szerkezeti képlete

A pentaklórfenol oldékonyságát mértük kétféle ciklodextrin: RAMEB és HPBCD vizes oldataiban a ciklodextrin koncentráció függvényében. A koncentráció növelésével a lineárisnál jobban nő a PCP oldékonyság, ami arra mutat, hogy asszociátumok képződnek (a tenzidek esetén megszokott micellaképződéshez hasonló módon) (3. ábra). Látjuk, hogy 10%-os RAMEB-oldatban 50-szeresére, 10%-os HPBCD-oldatban 25-szörösére nő a PCP koncentráció a ciklodextrin nélküli vizes oldatokhoz képest.



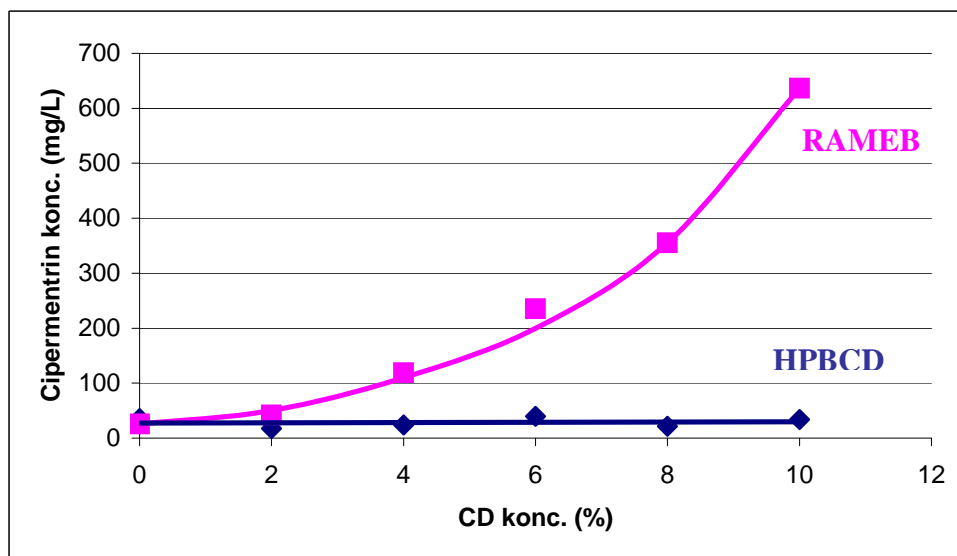
3. ábra PCP oldékonysága vizes RAMEB és HPBCD oldatokban

Az oldékonyságnövelő hatás nagyobb pH értéknél kisebb. Például, pH 8-as foszfát pufferben 10% RAMEB csak 3,5-szeres 10% HPBCD 3,1-szeres oldékonyságnövekedést okoz (4. ábra).



4. ábra PCP oldékonysága RAMEB és HPBCD oldatokban pH 8-as foszfát pufferben

Megvizsgáltuk még a cipermetrin oldékonyságát is RAMEB és HPBCD oldatokban. A HPBCD jelenléte nem befolyásolja ennek a növényvédőszernek az oldékonyságát, a RAMEB viszont két nagyságrenddel növeli (5. ábra).




5. ábra A cipermetrin oldékonysága vizes ciklodextrin oldatokban

Az oldékonysági vizsgálatok azt mutatják, hogy a két kiválasztott ciklodextrin közül a RAMEB javítja mindkét vizsgált növényvédőszer oldékonyságát, a HPBCD a cipermetrinnel nem lép kölcsönhatásba. Az oldékonyságnövekedés komplexképződésen és a komplexek aggregációján alapul, emiatt az oldékonyság a lineárisnál nagyobb mértékben fokozódik a ciklodextrin koncentráció növekedésével.

Az oldékonysági vizsgálatok mellett tanulmányoztuk azt is, hogyan hat a ciklodextrin jelenléte az oktanol-víz megoszlási hányadosra (K_{ow}), ami a vegyületek hidrofób jellegét jellemzi. Minél nagyobb a K_{ow} érték, annál inkább kötődik az adott vegyület a talajhoz, annál nehezebb általában az eltávolítása a talajremediáció során. Tapasztalataink szerint a ciklodextrines komplexképzés következtében megnőtt vizes oldékonyság a K_{ow} érték csökkenését idézi elő. Az oktanol és a ciklodextrin oldat közötti megoszlási hányadost K_{oCD} -nek nevezzük.

Az 1. táblázatban soroltuk fel az eddig vizsgált három növényvédőszer K_{ow} és K_{oCD} értékeit.

	Kísérleti terv oktanol/víz megoszlási hányados meghatározására javasolt új extrapolációs módszer validálására	Report No: CYL II.1.4.
		Compiled by: Fenyvesi É.
		File: CYL II214
		Date: 2006. 09. 15.
		Page : 13 of 14

1. táblázat Növényvédőszeres oktanol-víz (K_{ow}) és oktanol-vizes ciklodextrin oldat (K_{oCD}) közötti megoszlási hányadosai

	LogKow	LogKoCD	
	Vízben	10% HPBCD oldatban	10% RAMEB oldatban
Metachlorphenprop vízben (pH 2 pufferben)	1,81±0,00 2,55±0,00	1,33±0,00 1,73±0,00	1,33±0,00 1,58±0,01
cipermetrin	4,65 ± 0,03	4,66±4,73	3,26±2,73
Pentaklórfenol (pH 2)	4,16 ± 0,34	3,00±0,02	2,84±0,01

A legnagyobb mértékben a Metachlorphenprop esetében csökkent a megoszlási hányados pH 2 pufferben (itt a nem ionizált forma van jelen) RAMEB alkalmazásával. A cipermetrin esetén a nagy szórás ellenére az oldékonysági izotermáknak megfelelően (4. ábra) a HPBCD nem csökkentette a megoszlási hányadost, a RAMEB oldatokban viszont jelentős csökkenést tapasztaltunk.

Összefoglalás

Az irodalmi előzmények és saját előkísérleteink arra mutatnak, hogy a ciklodextrinek, különösen a RAMEB kölcsönhatásba lép az egymástól jelentősen eltérő kémiai szerkezetű növényvédőszeresekkel, oldékonyságukat általában jelentősen növeli. Emiatt ciklodextrin, különösen RAMEB alkalmazásával várhatóan javul a talajremediációs technológiák hatásfoka.

Irodalomjegyzék

- 1 Pesticide registration Notice 97-5, www.epa.gov/oppmsd1/PR_Notices/pr97-5.html
- 2 Ferenczi M., Györfi L., Valovics A., Füzési I., Vásárhelyi A.: *Növényvédő szermaradék vizsgálati eredmények növényi terményekben és környezetvédelmi mintákban* 2005 Növény- és Talajvédelmi Központi Szolgálat Kémiai Osztály
- 3 Sente, L.; Szejtli, J.: *Cyclodextrins in pesticides* Compr. Supramol. Chem. (1996), Volume 3, 503-514. Editor(s): Szejtli, J.; Osa, T.. Publisher: Elsevier, Oxford, UK.
- 4 Jarman, J. L.; Jones, W. J.; Howell, L. A.; Garrison, A. W.: *Application of capillary electrophoresis to study the enantioselective transformation of five chiral pesticides in aerobic soil slurries*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53(16), 6175-6182. 2005



5 Aga, D. S.; Heberle, S.; Rentsch, D.I; Hany, R.; Mueller, S. R.: *Sulfonic and oxanilic Acid metabolites of acetanilide herbicides: Separation of diastereomers and enantiomers by capillary zone electrophoresis and identification by 1H NMR spectroscopy*. Environ. Sci. Technol. (1999), 33(19), 3462-3468

6 Dailey, O. D., Jr.; Dowler, C. C.; Glaze, N. C.: *Evaluation of cyclodextrin complexes of pesticides for use in minimization of groundwater contamination*. ASTM Spec. Tech. Publ., 1078(Pestic. Formulations Appl. Syst.: 10th Vol.), 26-37J

7 Perez-Martinez, J.; Gines, J. M.; Morillo, E.; Gonzalez- Rodriguez, M. L.; Mendez, J. R. Moyano: *Improvement of the desorption of the pesticide 2,4-D via complexation with HP-beta-cyclodextrin*. Pest Manage. Sci. (2000), 56(5), 425-430

8 Morillo, E.; Perez-Martinez, J. I.; Gines, J. M.: *Leaching of 2,4-D from a soil in the presence of b-cyclodextrin: laboratory columns experiments*. Chemosphere, 44(5), 1065-1069, 2001

9 Villaverde, J.; Maqueda, C.; Morillo, E.: *Improvement of the Desorption of the Herbicide Norflurazon from Soils via Complexation with beta-Cyclodextrin*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53(13), 5366-5372, 2005

10 Villaverde, J.; Perez-Martinez, J. I.; Maqueda, C.; Gines, J. M.; Morillo, E.: *Inclusion complexes of alpha- and gamma-cyclodextrins and the herbicide norflurazon: I. Preparation and characterisation. II. Enhanced solubilisation and removal from soils*. Chemosphere, 60(5), 656-664, 2005

11 Fenyvesi, E.; Szeman, J.; Szejtli, J.: *Extraction of PAHs and pesticides from contaminated soils with aqueous CD solutions*. J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem. (1996), 25(1-3), 229-232

12 Hanna, K., Chiron, S., Oturan, M. A.: *Coupling enhanced water solubilization with cyclodextrin to indirect electrochemical treatment for pentachlorophenol contaminated soil remediation*. Water Research, 39(12), 2763-2773, 2005

13 Hanna, K., de Brauer, Ch., Germain, P., Chovelon, J. M., Ferronato, C.: *Degradation of pentachlorophenol in cyclodextrin extraction effluent using a photocatalytic process*. Science of the Total Environment, 332(1-3), 51-60, 2004