

HERBICIDEK FOTOBOMLÁSI FOLYAMATAI, KÜLÖNÖS TEKINTETTEL A KINETIKÁRA ÉS A VÉGTERMÉKEK TOXICITÁSÁRA

Lányi Katalin

Állatorvostudományi Egyetem, Élelmiszer-higiéniai Tanszék

lanyi.katalin@univet.hu

Összefoglalás

Összehasonlító vizsgálatokat végeztünk négy triazin-származék gyomirtó szer hatóanyagán (atrazin, cianazin, terbutilazin, terbutryn) azok fotobomlási folyamatainak tanulmányozására. A vizsgálatok alapján felvázoltuk az egyes hatóanyagok bomlási sémáját és a bomlás időbeli lefutását. Megállapítottuk, hogy valamennyi vizsgált vegyület jól mérhető fotoaktivitást mutatott a vizsgálati körülményeink között, valamint, hogy a legtöbb vegyület bomlásterméke kevésbé környezetidegen, mint az eredeti vegyület volt.

Kulcsszavak: fotobomlás, herbicidek, ökotoxicitás

Abstract

Within this study photodegradation features of four nitrogen-containing triazine-derivative herbicides (atrazine, cyanazine, terbuthylazine, terbutryn) were examined. The compounds were degraded completely by a high pressure mercury vapour lamp, and the degradation process was followed by consecutive gas chromatographic measurements. The structure of degradation

products was determined by gas chromatographic – mass spectrometric measurements. All of the compounds studied had measurable photochemical activity, although the actual and average degradation rates varied significantly. The most significant processes of photodegradation of the studied compounds are the partial or complete loss of sidechains.

Keywords: photodegradation, herbicides, ecotoxicity

Bevezetés

A növényvédő szerek környezetünkben való eltávozásának egyik fontos módja a napfény hatására történő lebomlás, a fotobomlás. Ezek a fotoátalakulások különböző körülmények között történhetnek, de a két legjellemzőbb körülmény a vizes oldat (a vízoldható vegyületek esetén), és a diszpergálás vagy száraz felületeken történő adszorbeálódás utáni átalakulás (a vízben nem oldódó anyagok esetén). Igen lényeges, hogy azonosítani tudjuk a bomlástermékeket, mivel azok biológiai hatása jelentősen eltérő lehet az eredeti peszticidétől. A triazinok a világszerte jelentős mennyiségben használt gyomirtó szerek közé tartoznak. Mivel számos környezeti elemben előfordulhatnak, fontos lehet ismerni az ökoszisztémában lezajló sorsukat és a lebomlási útvonalukat. Ezen kutatás célja bizonyos nitrogén tartalmú gyomirtó szerek fototranszformációs tulajdonságainak tanulmányozása volt.

Anyag és módszer

Kutatásaink során a következő peszticid sztenderdeket vetettük alá a fotobontási kísérleteknek: atrazin, cianazin, terbutilazin, terbutrin. A kiválasztott növényvédőszer-hatóanyagok nagy tisztaságú sztenderdjét diklór-metánban oldottuk, majd kvarc edényben nagynyomású higanygőz-lámpa (125 W) ultraibolya sugárzásának tettük ki egy meghatározott ideig. Az elegyek összetételét gázkromatográffal vizsgáltuk. Az eredeti hatóanyag csúcásának százalékos

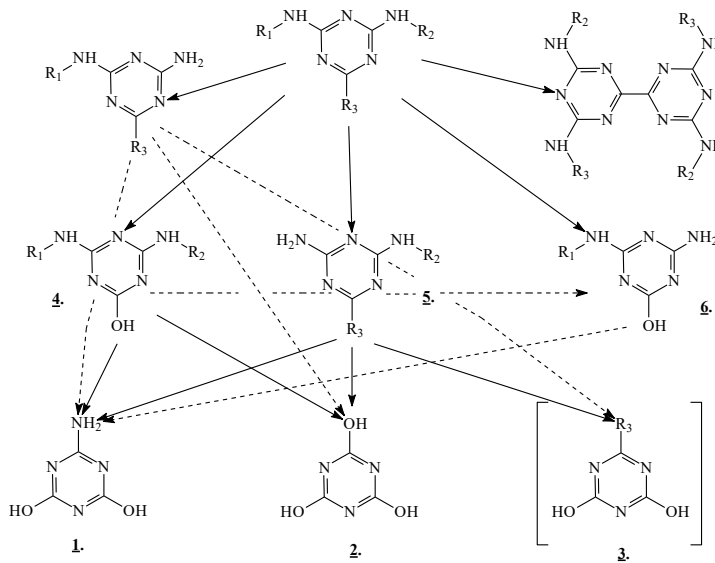
arányát figyelve, annak csökkenéséből következtettünk a hatóanyag bomlásának mértékére. Amikor az eredeti hatóanyag teljesen elbomlott, az elegyet gázkromatográfiás-tömegspektrometriás vizsgálatnak vetettük alá, hogy megállapíthassuk a bomlástermékek molekulaszervezetét.

Eredmények

A vizsgált hatóanyagok bomlási sorrendje a következő volt: terbutrin – cianazin – atrazin – terbutilazin. Az atrazin bomlási folyamatának lefutása jól közelíthető egy egyenessel ($y = 0,9946 \cdot x + 100$; $R^2 = 0,928$). A terbutilazin esetében a fotobomlás sebességének változása konstans mértékben csökkent (az anyagmennyiség - bontási idő grafikon pontjaira harmadfokú összefüggés illeszthető; $y = -4 \cdot 10^{-5} \cdot x^3 + 0,0154 \cdot x^2 - 2,1072 \cdot x + 100$; $R^2 = 0,992$). A cianazin esetében a bomlás lefutása jó közelítéssel lineárisnak tekinthető ($y = -1,5821 \cdot x + 100$; $R^2 = 0,983$). A terbutrin bomlási képe viszonylag egyszerű: a bomlási görbéje majdnem lineáris egészen a folyamat végéig ($y = -15,058 \cdot x + 100$; $R^2 = 0,852$).

A teljesen elbontott elegyek tömegspektrometriás vizsgálatai alapján triazinok fotobomlásának legjellemzőbb folyamatai az oldalláncok részleges vagy teljes lehasadása, illetve a heteroatomot tartalmazó oldallánc hidroxil-csoportra cserélődése (ld. 1. ábra). Az oldalláncok elvesztése nemcsak egymást követően, hanem párhuzamosan is lejátszódik. A terbutrin gyakorlatilag egy fő komponensre bomlik, a hidroxiterbutilazinra, melynek mennyisége a teljesen elbontott elegyben közel 70% volt. Egy nagyságrenddel kisebb mennyiségben ugyan, de megjelenik a cianursav és a 2-amino-4,6-dihidroxi-1,3,5-s-triazin is a reakcióelegyben. Az atrazin, cianazin és terbutilazin legnagyobb arányban előforduló bomlástermékei a 2-amino-4,6-dihidroxi-1,3,5-s-triazin, valamint a cianursav voltak. A 6-klór-2,4-dihidroxi-1,3,5-s-triazin általában igen kis arányban volt csak kimutatható, kivéve a cianazin esetében, amikor is a cianursavnál nagyobb arányban jelent meg a bomlástermékek között.

A bomlástermékekről részletes toxikológiai információ nem lehet fel; ezeknek az anyagoknak az élő szervezettel való kölcsönhatásait érzékelhetően jelentősen kevesebbet vizsgálták, mint az eredeti peszticid hatóanyagokét. A hidroxiterbutilazin meglehetősen hidrofób ($\log P = 3,53$), de perzisztenciát nem mutat. A cianursav és a 2-amino-4,6-dihidroxi-1,3,5-s-triazin már kifejezetten hidrofilek ($\log P = -1,31$; illetve $-1,5$). A 6-klór-2,4-dihidroxi-1,3,5-s-triazin $\log P$ értéke 0,1; ami enyhe hidrofóbitásra utal. Ezek alapján az utóbbi három vegyület felhalmozódása a környezetben vagy az élő szervezetekben nem valószínűsíthető, ellenben további kémiai vagy biotranszformáció könnyedén áteshetnek.



1. ábra A triazinok fotobomlásának általános sémája a kutatás eredményei alapján

A kísérletek azt mutatták, hogy a vizsgált herbicidek túlnyomórészt a természetben is előforduló, alacsony ökototoxicitású metabolitokra bomlottak. Az esetlegesen előforduló mérgező, karcinogén, vagy más speciális méreghatással rendelkező bomlástermékek mennyisége elenyésző volt, vagy stabilitásuk nem elég nagy ahhoz, hogy hosszabb időn át

megmaradjanak a reakcióelegyben. Az összehasonlító kísérletek adataiból következtetéseket vonhatunk le az egyes herbicid hatóanyagok egymáshoz viszonyított bomlási sebességeiről, mivel feltételezhető, hogy az egyes folyamatok sebességeinek aránya nem változik jelentősen természetes körülmények között sem. Így, ha lehetőség van több, mezőgazdasági szempontból hasonló értékű hatóanyag közül választani, lehetőség nyílik környezetvédelmi szempontok figyelembevételére is azzal, hogy az alacsonyabb perzisztenciájú készítményt választjuk, például a triazin hatóanyagok közül a terbutrin használata lehet ilyen szempontból privilegizált.

Irodalom

- Gatidou, G. and Iatrou, E. 2011. Investigation of photodegradation and hydrolysis of selected substituted urea and organophosphate pesticides in water. *Environmental Science and Pollution Research*. **18**. 949–957.
- Hasan, Z. and Jung, S. H. 2015. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. *Journal of Hazardous Materials*. **283**. 329–339.
- Lányi, K. and Dinya, Z. 2005. Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine-, urea- and thiolcarbamate-type herbicides. *Microchemical Journal*. **80**. 79– 87.
- Masiá, A., Campo, J., Vázquez-Roig, P., Blasco, C. and Picó, Y. 2013. Screening of currently used pesticides in water, sediments, and biota of the Guadalquivir River Basin (Spain). *Journal of Hazardous Materials*. **263**. 95–104.
- Wick, A., Marincas, O., Moldovan, Z. and Ternes, T. A. 2011. Sorption of biocides, triazine and phenylurea herbicides, and UV-filters onto secondary sludge. *Water Research*. **45**. 3638–3652.

Barbash, J. E. 2007. The geochemistry of pesticides. *In: Environmental Geochemistry*. (Ed.: Lollar, B. S.); Volume 9 of Treatise on Geochemistry (Eds.: Holland, H. D. and Turekian, K. K.) Elsevier-Pergamon. Oxford, 1–43.

Pesticide Properties DataBase of University of Hertfordshire (UoH), 2015.
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/452.htm>