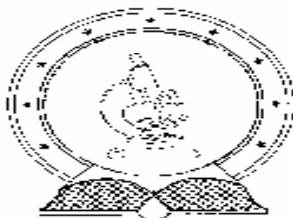


DE TTK



1949

Környezeti tényezők szerepe növényvédő szerek fotokatalizált degradációjában

Egyetemi doktori (PhD) értekezés

a szerző neve: Virág Diána

témavezető neve: Prof. Fábián István

társtémavezető neve: Habil. Dr. Kiss Attila

DEBRECENI EGYETEM

Természettudományi Doktori Tanács

Kémia Doktori Iskola

Debrecen, 2012.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem Természettudományi Doktori TanácsDoktori Iskolaprogramja keretében készítettem a Debreceni Egyetem természettudományi doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 2012.

a jelölt aláírása

Tanúsítom, hogy doktorjelölt 201.- 201. . . között a fent megnevezett Doktori Iskolaprogramjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2012.

a témavezető aláírása

Tanúsítom, hogy doktorjelölt 201.- 201. . . között a fent megnevezett Doktori Iskolaprogramjának keretében irányításommal végezte munkáját. Az értekezésben foglalt eredményekhez a jelölt önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult. Az értekezés elfogadását javasolom.

Debrecen, 2012.

a témavezető aláírása

KÖRNYEZETI TÉNYEZŐK SZEREPE NÖVÉNYVÉDŐ SZEREK FOTOKATALIZÁLT DEGRADÁCIÓJÁBAN

Értekezés a doktori (Ph.D.) fokozat megszerzése érdekében
a kémia tudományágban

Írta: Virág Diána okleveles kémiatanár

Készült a Debreceni Egyetem Kémia doktori iskolája
(K/3 programja) keretében

Témavezető: Prof. Fábián István
Társtémavezető: Dr. Kiss Attila

A doktori szigorlati bizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.

A doktori szigorlat időpontja: 201... ..

Az értekezés bírálói:

Dr.
Dr.
Dr.

A bírálóbizottság:

elnök: Dr.
tagok: Dr.
Dr.
Dr.
Dr.

Az értekezés védésének időpontja: 201... ..

Tartalomjegyzék

I. Bevezetés.....	1.
1. Eltérő karakterű peszticidek fotodegradációs mechanizmusainak összehasonlító vizsgálata..	2.
2. Környezeti paraméterek szerepe a peszticidek fotodegradációs mechanizmusában	3.
3. Peszticidek biológiailag hozzáférhető mennyiségének értékelése.....	3.
4. A környezeti paraméterek hatása a peszticidek hozzáférhető mennyiségére.....	4.
II. Irodalmi előzmények.....	5.
1. Környezeti szennyezők fotokémiai vonatkozásai.....	5.
2. A peszticidek fotoindukált degradációja során alkalmazott vizsgálati körülmények	8.
3. Vizsgálati körbe bevont peszticidekre vonatkozó irodalmi összefoglaló	9.
3.1. Acetoklór.....	10.
3.2. Klórpírifosz	12.
3.3. Karbendazim	13.
3.4. EPTC	15.
3.5. Diuron.....	16.
3.6. Simazin és atrazin.....	17.
4. Peszticidek és a főbb talajalkotók kölcsönhatásának feltárására irányuló eddigi kutatások	19.
5. Növényvédő szerek biohosszúéletűségének modellezése	20.
III. Anyag és módszer.....	25.
1. Vizsgált peszticidek és az alkalmazott talajok rövid jellemzése.....	25.
2. Az alkalmazott módszerek és eszközök ismertetése:	
2.1. UV-fotodegradációs kísérletek	25.
2.2. Vékonyréteg kromatográfiás vizsgálatok	27.
2.3. UV-spektrofotometriás vizsgálatok.....	27.
2.4. Műszeres analitikai vizsgálatok (GC-MS, HPLC-MS)	27.
3. Mintaelőkészítés:	
3.1. Fotodegradációs vizsgálatok.....	28.
3.2. Peszticidek degradációját befolyásoló talajparaméterek vizsgálata.....	29.
3.3. Peszticidek biohosszúéletű- és biofelvehető mennyiségének modellvizsgálata	30.
3.4. Biohosszúéletűséget és a biofelvehetőséget befolyásoló paraméterek vizsgálata	31.
IV. Eredmények.....	34.
1. Peszticidek fotodegradációjára irányuló vizsgálatok.....	34.

1.1. UV spektrofotometriás vizsgálatok	34.
1.2. A bomlástermékek azonosítása GC-MS, HPLC-MS vizsgálatok.....	36.
1.3. A vizsgált peszticidek fotodegradációjának mechanizmusa	37.
1.3.1. Karbendazim fotolitikus bomlása	37.
1.3.2. Acetoklór fotolitikus bomlása	39.
1.3.3. Simazin fotolitikus bomlása	43.
1.3.4. Klórpírifosz fotolitikus bomlása.....	46.
1.3.5. EPTC fotolitikus bomlása.....	50.
1.3.6. Atrazin fotolitikus bomlása	52.
1.3.7. Diuron fotolitikus bomlása	53.
1.4. A fotodegradáció mértéke	57.
1.5. A degradációs termékek toxicitásának elemzése mikrobiológiai vizsgálatokkal	60.
2. Peszticidek degradációját befolyásoló talajparaméterek vizsgálata.....	65.
2.1. Talajok fémtartalmának vizsgálata, csökkentett fémtartalmú talaj készítése	65.
2.2. Kontrollkísérletek peszticidek perzisztenciájának megállapítására	66.
2.2.1. A talajok fémtartalmának hatása a peszticid degradációra	66.
2.2.2. A fotodegradáció kinetikájának összefüggése a talajok fémtartalmával	69.
2.3. Környezeti paraméterek hatása a fotodegradáció útvonalaira	70.
2.3.1. A környezeti paraméterek hatása az EPTC fotodegradációjára.....	70.
2.3.2. A környezeti paraméterek hatása az acetoklór fotodegradációjára.....	76.
2.3.3. Az EPTC és az acetoklór fotodegradációja környezeti paraméterektől való függése.....	79.
3. Peszticidek biohosszáférhető és biofelvehető mennyiségének analízise	80.
3.1. Az extrakciós módszerek összehasonlítása	80.
3.2. Peszticidek biofelvehetősége és biohosszáférhetősége	82.
4. Peszticidek biohosszáférhetőségét befolyásoló paraméterek vizsgálata	89.
4.1. A talaj mikrobiológiai összetételének hatása.....	89.
4.2. A talaj humusztartalmának hatása	96.
4.3. A talaj pH értékének hatása	98.
V. Összefoglalás	101.
V. Summary.....	106.
VI. Köszönetnyilvánítás	111.
VII. Függelék.....	112.
VIII. Irodalomjegyzék	118.

I. Bevezetés

Napjainkban a peszticidkutatások középpontjában a peszticidek környezeti viselkedését és a peszticidhasználat környezetre illetve az emberi szervezetre gyakorolt kockázatait célzó kutatások állnak. Mindez többek között magában foglalja a különböző környezeti tényezőkkel kapcsolatos alapvető folyamatok tanulmányozását, valamint a gyakorlatban használható peszticid alkalmazási és kezelési stratégia kifejlesztését, ami hozzájárulhat a peszticidszennyezés csökkentéséhez. A kutatások főbb irányai a következők: peszticidek hozzáférhetőségének meghatározása talajokban, talaj- és felszíni vizekbe való filtrációjuk mértékének becslése, a peszticidek és mikroorganizmusok kölcsönhatásainak feltárása, a talajban, vízben és levegőben lejátszódó transzformációs mechanizmusok vizsgálata, továbbá a legújabb szimulációs szoftverek felszíni vízkivétel során való alkalmazási lehetőségeinek és a fenntartható peszticidhasználat elérésének alternatívái. A kutatások további, főként ipari szempontból jelentős részét az új hatóanyagok kifejlesztésére irányuló vizsgálatok jelentik: 1997 óta 115 új aktív hatóanyag került regisztrálásra.¹

A növényvédő szerek forgalomba hozatalához szükséges vizsgálatokon túlmenően (felezési idő, halálos dózis, toxicitás) a kutatások döntően a talajban kimutatható szermaradványok mennyiségi meghatározására (szerves oldószeres extrakciót követő finomanalitikai vizsgálatok), illetve mezőgazdasági növények, és talajlakó gerinctelen állatok által felvett peszticid mennyiségének elemzésére irányultak.

A növényvédő szerek a környezetbe való kijuttatásukat követően számos környezeti paraméter szerkezetmódosító hatásának vannak kitéve, mely következtében változhat hatékonyságuk és biológiai szerepük, ami környezetvédelmi szempontból is új megközelítést igényel. A peszticidek stabilitása azon lényeges tulajdonságok egyike, mely meghatározza környezetben való viselkedésüket. A természetben lejátszódó bomlási folyamatok elsősorban biokémiai jellegűek, de nem hanyagolható el a kémiai és fotokémiai folyamatok jelentősége sem. Míg a peszticidek alapvegyülete célzott élőszervezetek (növények, rovarok, gombák) elpusztítására van kifejlesztve, az alapvegyület bomlásakor keletkező termékek hatása kevésbé ismert. Holott e vegyületek alkalmasint még nagyobb veszélyt jelenthetnek a környezetre, mint maga az alapvegyület, így egzakt kémiai szerkezetük azonosítása, toxicitásuk mértékének pontos megállapítása nélkülözhetetlen. További jelentős kihívást jelent a környezeti tényezők

peszticiddegradációra, illetve a peszticidek biológiailag hozzáférhető mennyiségére gyakorolt tényleges hatásának feltárása, mivel a talajparaméterek változatos kölcsönhatásokon keresztül hatnak a növényvédő szerek és azok bomlástermékeinek viselkedésére, valamint a degradáció mechanizmusára.

Korábban és napjainkban is igen nagy hangsúlyt kapnak különböző kimosódási vizsgálatok, melyek egy adott terület talajának sajátságai, és a területre jellemző klimatikus tényezők illetve egyéb környezeti paraméterek peszticidtranszportra gyakorolt hatásának feltárására irányulnak. Ezen eredmények azonban sok esetben szubjektívek és csak lokálisan értelmezhetők, alkalmazhatók. Más, elsősorban számítógépes transzportmodellezési tanulmányok eredményei viszont nagyban függnék a bevitt adatoktól, és így olyan számított értékeket kapunk, melyek túlságosan általános mivoltuk miatt korlátozottan használhatók.

A peszticidekre irányuló korábbi vizsgálatok során olyan megközelítések, melyeket munkánk során alkalmaztunk, eddig nem vagy csak szegmentáltan kerültek előtérbe. Ezen újszerű megközelítések, egyedi megoldások a dolgozat egyes témaköreinek célkitűzéseiben kerülnek bemutatásra.

1. Eltérő karakterű peszticidek fotodegradációs mechanizmusainak összehasonlító vizsgálata

A növényvédő szerek degradációja eredményeképpen keletkező metabolitok környezetterhelő hatása hosszú távon jelentős. A peszticidek biológiai hatását és környezetvédelmi jelentőségét nagymértékben befolyásolja a fotodegradáció, mely főként a légkörbe, és a talajra jutott szennyező anyagokat érinti, de nem hanyagolható el a felszíni vizekben jelen levő, elsősorban hidrolízis útján degradálódó szennyezők esetén sem. Mindezek alapján jelen munka céljait az alábbiakban foglaljuk össze.

Hét elterjedten alkalmazott fényérzékeny peszticid (simazin, karbendazim, acetoklór, EPTC, klórpírifosz, diuron, atrazin) fotoindukált degradációja során keletkezett termékek azonosítását, degradáció útvonalainak feltárását és a bomlástermékek toxicitásának, talajmikrobákra gyakorolt hatásának vizsgálatát tűztük ki kutatásaink céljául. A vizsgálatainkhoz választott peszticidek széles körben alkalmazottak, az alapvegyületek toxicitása ismert, de a természetben lejátszódó transzformációjukról, a bomlásuk során keletkező anyagok kémiai illetve biológiai karakteréről kevés adat áll rendelkezésre, így a célvegyületek fotokatalizált degradációja során nyert metabolitok analitikai vizsgálata,

illetve azok biológiai hatásának modellezése rendkívül fontos részletekkel járul hozzá a peszticidek sorsának behatóbb megismeréséhez, általános alkalmazásuk esetleges korlátozásához.

2. Környezeti paraméterek szerepe a peszticidek fotodegradációs mechanizmusában

Munkánk további részét a peszticidek degradációja környezeti paraméterekkel való összefüggésének a vizsgálata képezi, melynek fontosságát az is igazolja, hogy ilyen irányú tanulmányok az utóbbi években viszonylag kevés számban láttak napvilágot. Holott a peszticidek bomlását számos környezeti tényező befolyásolja, melyek közül döntő hatást a termőtalajok eltérő sajátságai gyakorolják a peszticidek átalakulási folyamataira. Célkitűzésünk az volt, hogy információt nyerjünk a peszticidek degradációját befolyásoló környezeti paraméterek szerepére két modellrendszer (acetoklór és EPTC) felállításán keresztül. Barna és homoktalajok fémtartalmának peszticidek bomlására gyakorolt hatásának vizsgálata során fémeket tartalmazó és etilén-diamin-tetraecetsavval (EDTA) történő extrakcióval csökkentett fémtartalmú talajmintákat alkalmaztunk. Kutatásaink kiterjednek az egyes talajok szervesanyag-tartalmának a peszticiddegradációra gyakorolt hatásának tanulmányozására is az alapvegyületek és az eltérő körülmények között keletkező bomlástermékek azonosítása révén.

3. Peszticidek biológiailag hozzáférhető mennyiségének értékelése

A talajon kötött peszticidek biológiailag hozzáférhető – azaz kultúrnövények által felvehető, így akár az élelmiszerekbe is bejutni képes – mennyisége igen nagy változatosságot mutat a növényvédő szer kémiai sajátsága, a talaj típusa valamint annak főbb paraméterei függvényében.

A környezeti paraméterek peszticid-mobilitásra gyakorolt hatásának modellezésére olyan összehasonlító vizsgálatsor végrehajtását tűztük ki célul, mely egyszerű, de hatékony kémiai módszerekkel alkalmas a gyakorlati szempontból jelentős peszticidek biológiailag hozzáférhető mennyiségének megállapítására. Vizsgálataink során öt különböző extrakciós módszert alkalmaztunk hat szerkezetileg változatos peszticid eltérő karakterű talajokból történő kinyerése hatékonyságának, valamint két modellnövényben: búza (*Triticum aestivum*) és kukorica (*Zea mays*) illetve csiperkegombában (*Agaricus bisporus*) való felhalmozódás mértékének megállapítására.

A biológiailag hozzáférhető peszticidek mennyiségének felmérésére alkalmazott extrakciós eljárások megválasztásánál célunk volt minél változatosabb modelleket alkalmazni. A kiválasztott és a továbbiakban alkalmazásra került módszerek magukban foglalják a szabvány által alkalmazott szervesoldószeres-extrakciót és a környezetben megvalósuló körülményeket modellező, az ott lejátszódó folyamatokhoz közelebb álló vizes alapú oldószerekkel történő extrakciót is.

4. A környezeti paraméterek hatása a peszticidek hozzáférhető mennyiségére

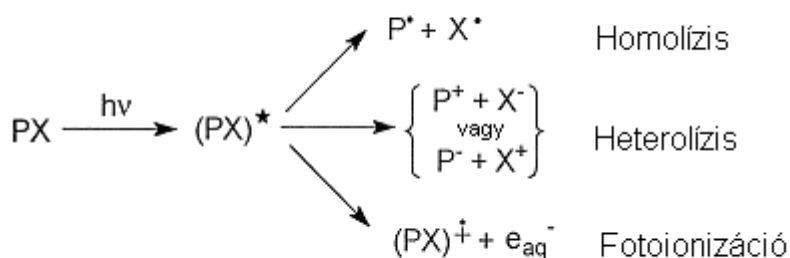
A talajon kötött peszticidek biológiailag hozzáférhető mennyiségét az egyes talajtulajdonságok, mint például a talaj szervesanyag-tartalma, pH-értéke, mikroflórája, nagyban befolyásolhatják. Evégett vizsgálatainkat kiterjesztettük az egyes peszticidek biológiailag hozzáférhető mennyiségét potenciálisan befolyásoló fontosabb tényezők (pl. talaj minősége, enzimaktivitása, pH-értéke) hatásának feltárására különböző típusú talajok esetén. Modellkísérleteink során fő célunk három eltérő karakterű termőtalaj mikrobiológiai aktivitásának, humusztartalmának és pH-értékének 3 különböző peszticid hozzáférhető és felvehető mennyiségére gyakorolt hatásának vizsgálata volt. A modellrendszerekben alkalmazott három talaj nagyban különbözik egymástól, és egy-egy kiválasztott paraméter jól meghatározott változtatása (humusztartalom növelése, enzimaktivitás illetve pH-érték változtatása) egyértelművé teszi az egyes talajparaméterek hatását a peszticidek adszorpciójának a mértékére. A fentiekből adódóan modellvizsgálataink új, pontos és specifikus információt szolgáltatnak a peszticidek biohosszáférhető mennyiségét befolyásoló tényezők szerepéről.

II. Irodalmi előzmények

1. Környezeti szennyezők fotokémiai vonatkozásai

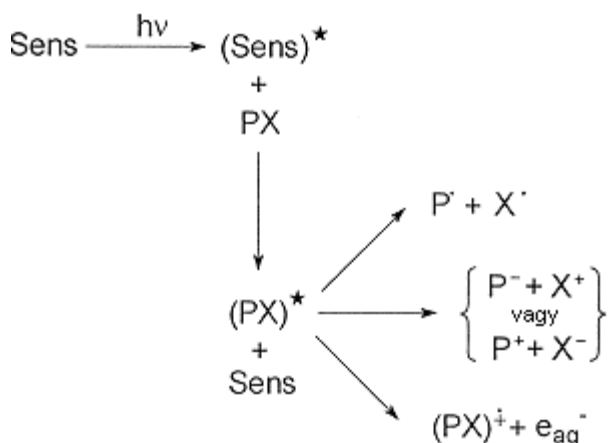
Jelen kutatásunk témájában, az UV-fény által kiváltott degradációs folyamatokkal kapcsolatban számos tudományos tanulmány látott napvilágot az utóbbi évtizedben. Kiemelkedő gyakorlati jelentősége a különböző mezőgazdasági illetve ipari szennyvizek fotokatalitikus úton történő tisztítási módszerei terén nyert eredményeknek van. Ezek alapján olyan kezelési eljárás megválasztása szükséges, melyekkel a szennyező anyagok mennyiségének csökkentése révén megelőzhető a különböző eredetű szennyvizeket befogadó felszíni vizek, valamint a talaj és talajvíz szennyezése.² Ezen kutatások célja az oxidatív eljárás lehetőségeinek felmérése volt a különböző környezetterhelő vegyületek degradációja során.³ Ezek magukban foglalják a szerves-, illetve szervesetlen szennyezők lebontását, illetve mennyiségük drasztikus csökkentését vagy akár teljes eltávolításukat. Ilyen szennyezők a klórozott vegyületek, a kloro- és nitrofenolok,⁴ festékek,^{5,6} peszticidek (pl.: 4-klórphenol, klórtoluron, ciprokonazol, mekoprop)^{7,8,9,10,11} és aromás komponensek¹². Az erre fókuszáló kutatások során elsősorban TiO_2 alapú keverékelektrodákat alkalmaznak¹³, mint például a $\text{TiO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ ¹⁴, a $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ és $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ ¹⁵, a Pt/TiO_2 ¹⁶, $\text{Ru-Pd}/\text{TiO}_2$ ¹⁷ és TiO_2 alapú filmbevonatú elektrodok.^{18,19} Számos környezeti szennyező eliminálására alkalmas az eltérő felületeken (pl.: mikrokristályos cellulóz és szilika) való adszorpciót követő, felületi fotokémiai technikával kiváltott degradáció.^{20,21}

Ezen gyakorlati aspektuson túl az 'in vivo' lejátszódó fotokémiai folyamatok az alkalmazott peszticidek növények- illetve talajok felületén bekövetkező degradáció szempontjából is jelentősek. A fotodegradációra irányuló tanulmányok három kategóriába sorolhatók: direkt fotodegradáció, fotoszenzitizált/fotokatalizált degradáció és hidroxilgyökökkel való reakció során bekövetkező degradáció.²² A természetben lejátszódó fotolízist a napsugárzás 300 nm alatti tartománya okozza, mely tartomány sugarainak jelentős hányadát azonban az ózonréteg elnyeli. A Föld felszínét nagyobb arányban elérő, 400 nm fölötti sugárzásnak azonban nincs elegendő energiája a kémiai kötések felbontásához. A legtöbb peszticid a viszonylag rövid hullámhosszúságú UV sugárzást elnyeli, azonban a Föld felszínét elérő napsugárzás nagyon kis mennyiségben tartalmaz rövid hullámhosszú UV sugarakat (UV-A, UV-B)^{23,24} így a peszticidek közvetlen, napsugárzás általi degradációja nem számottevő. Abban az esetben, viszont ha direkt fotodegradáció valósul meg, a részt vevő vegyületek a közvetlen besugárzás során gerjesztődnek, majd homolízis, heterolízis vagy fotoionizáció következhet be (1. ábra).



1. ábra: Direkt fotolízis során bekövetkező lehetséges folyamatok.

A közvetlen fotodegradációnál nagyobb hatékonyságúak a szenzibilizált fotokémiai reakciók, mely folyamatok során a fényt egy fényérzékeny molekula nyeli el, majd az így gerjesztett molekula átadja a felvett energiát a peszticideknek, melyek ezt követően a közvetlen fotolízis esetén bekövetkező átalakulásokkal megegyező módon degradálódhatnak (2. ábra). A szenzibilizált fotokémiai reakciók magukban foglalják a redox folyamatokat is, mint például a foto-Fenton reakció, mely során a szabadgyökök keletkezésének kezdeti lépése egy elektron- vagy atomtranszfer, ezt követően az oxidált vagy redukált érzékenyítő anyag további reakciókban vesz részt, végül az eredeti, kiindulási formája képződik. Lényeges előnye a szenzibilizált fotokémiai reakciónak, hogy a degradáció előidézéséhez hosszabb hullámhosszúságú fénysugarak is alkalmasak, mint amit az adott szennyező képes elnyelni.



2. ábra: A szenzibilizált fotokémiai degradáció lehetséges folyamatai.

A szenzibilizált fotokémiai degradációval nagyban átfed a fotokatalizált degradáció, hiszen mindkét esetben van egy közvetítő anyag, mely nélkül nem degradálna a peszticid. További közös vonás, hogy ugyanezen közvetítő anyagot a reakció végén visszakapjuk, és addig tart ez a ciklikus folyamat, míg szubsztrát, ebben az esetben peszticid van a rendszerben.²⁵ Különbség viszont, hogy a fotokatalizált reakció során a katalizátor a reakciósebességet növeli, alacsonyabb energianívójú reakcióutakat nyit meg, de maga a katalizátor nem kerül gerjesztett állapotba. A katalizátor oxidáló hatása a megvilágítás hatására kilépő elektronnak tulajdonítható, melynek következtében pozitív töltést kap. A reakció végén visszanyeri elvesztett elektronját, és kiindulási állapotba kerül.²⁶

A harmadik csoportba sorolt fotodegradáció hidroxil-gyökkel (HO[•]) való reakció során játszódik le. Hidroxil-gyök több módon is keletkezhet i) hidrogénperoxid hozzáadásával, mely fotolízis során homolitikusan hasad hidroxil-gyökké [1]:



ii) ózon fotolízisével, mely szingulett elemi oxigént eredményez [2], mely vízmolekulával reakcióba lépve szintén hidroxil-gyököt ad [3]:



Illetve ózon vízzel való közvetlen reakciója során pedig hidrogén-peroxid keletkezik [4], mely homolitikusan hasadva szolgáltatja a hidroxil-gyököket:²⁷



iii) Fe²⁺ hidrogén-peroxiddal való oxidációja révén [5] Fe³⁺ vizes közegben történő fotolízise [6]:



2. A peszticidek fotoindukált degradációja során alkalmazott vizsgálati körülmények

Peszticidek fotodegradációjának vizsgálata során a degradáció lejátszódása, annak mértéke és a keletkező termékek megoszlása szempontjából kiemelkedő fontosságú paraméterek (alkalmazott oldószer, oldat koncentrációja, besugárzás fényének hullámhossza) megválasztása változatos képet mutat (1. táblázat). Az esetek többségében a kísérleti körülményeket elsősorban az agrokémiai felhasználáshoz igazítják, de a peszticidek degradációjának szerves oldószerekben való vizsgálatára is számos példa van. A vizsgálatokhoz alkalmazott peszticidkoncentráció sok esetben a mezőgazdasági kezeléshez igazított (4,6 – 7 mg/ml),²⁸ de ettől eltérő gyakorlat is elfogadott (2 – 4 mg/l).²⁹

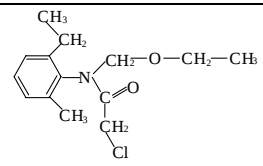
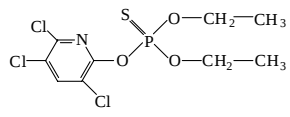
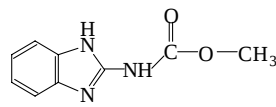
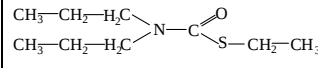
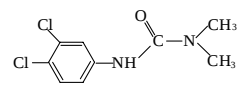
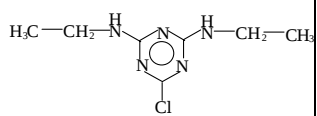
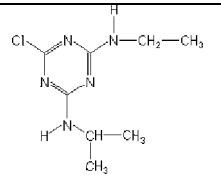
1. táblázat: Fotodegradációs vizsgálatokba bevont peszticidek és az alkalmazott kísérleti körülmények összesítése

Vizsgált vegyület	A vizsgálat során alkalmazott oldószer fényforrás		Ref.
atrazin, cyanazin, terbutilazin, terbutrin, EPTC, butilát, molinát, cikloát, vernolát, diuron, fenuron, kloxuron, metabenzthiazuron,	aceton, metanol, diklórmétán, n-heptán, ciklohexán, kloroform, diklórmétán	nagynyomású higanygőzlámpa (125W)	28
cipermetrin, cihalotrin	metanol-víz elegy	UV	29
etil-paration (PTE)	acetonitril-víz elegy	260-360nm 310-420nm	30
azak, zectran	etanol, ciklohexán	265 nm	31
carbetamid	víz, etanol, metanol, víz/aceton	290 nm	32
etiofencarb	ciklohexán, ciklohexén, izopropanol	280 nm, napfény	33
	víz, metanol, hexán	szolárszimulátor	34
imidakloprid	10% acetonitril/víz	240-260 nm	35
vinclozolin	szerves oldószerek	higanygőzlámpa	36
vinclozolin	víz, metanol/víz	higanygőzlámpa, xenon-lámpa	37
fluchloralin	80%-os metanol	240-260 nm (+TiO ₂)	32
oxifluorofen, fenarimol	metanolos, izopropanolos oldat	240-260 nm	38
bromoxynil, chlorothalonil, chloroxynil, dichlobenil, ioxynil	víz, puffer, szervesoldószer	xenonlámpa	39
etil-azinfos	kloroform, metanol	higanygőzlámpa	40
coumafos	kloroform	$\lambda > 313$ nm	
fenitrothion	20%-os metanol	higanygőzlámpa	41

3. Vizsgálati körbe bevont peszticidekre vonatkozó irodalmi összefoglaló

A vizsgált peszticidek legfontosabb tulajdonságait a 2. táblázat foglalja össze, a fejezet további része pedig az egyes peszticidekre vonatkozó irodalmi előzményeket tárgyalja.

2. táblázat: A vizsgált peszticidek tulajdonságainak összesítése.

	Szisztematikus név	Vegyület- csoport	Hatása	Hatásmecha- nizmusa	Szerkezeti képlet
Acetoklór	2-klór-N-(etoximetil)-N-(2-etil-6-metil-fenil)-acetamid	acetanilid	herbicid	fehérje-szintézis gátló	
Klórpirifosz	dietil-(3,5,6-triklór-2-piridil)-tiofoszfát	szerves-foszforsav-észter	inszek-ticid	kolinészteráz gátló	
Karbendazim	metil-(N-benzimidazol-2-ilkarbamát)	benzimi-dazol	fungicid	gombafonalak kialakulását gátolja	
EPTC	S-etil-dipropil-tiokarbamát	tiokar-bamát	herbicid	lipidszintézis gátló	
Diuron	3-(3,4-diklór-fenil)-1,1-dimetilkarbamid	karbamid-származék	herbicid	fotoszintézis gátló	
Simazin	2,6-di(etilamino)-4-klór-1,3,5-triazin	triazin	herbicid	fotoszintézis gátló	
Atrazin	6-klór-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazin-2,4-diamin	triazin	herbicid	fotoszintézis gátló	

3.1. Acetoklór

Az általunk vizsgált acetoklór a klóracetanilid típusú herbicidek közé tartozik, mely herbicideket számos növénykultúrában (kukorica, búza, lucerna, bab, saláta) magról kelő egy- és kétszikű gyomok, egynyári fűvek irtására alkalmazzák. A klóracetanilid csoportba tartozó gyomirtók az egyik legelterjedtebben alkalmazott herbicidek,⁴² bevezetésük óta (1954) használatuk egyre nő, viszont hosszú távú alkalmazásuk talajdegradációt idézhet elő. Az ezen csoportba tartozó peszticidek toxikusak, bőrirritáló- és karcinogén hatással bírnak.⁴³ A klóracetanilidek primer hatásmechanizmusa nem ismert, számos olyan biokémiai folyamatot gátolnak melynek kezdőpontja az acetyl-CoA, így elsősorban a fehérje- illetve a lipid- és zsírsavszintézist gátolják.⁴⁴ Az acetoklór talaj- és felszíni vizekben való kémiai bomlása során talajkolloidokon adszorbeálódik, kevésbé mosódik ki. Perzisztenciája talajban a talajtípustól és a klimatikus viszonyoktól függ, de átlagosan 10-15 hét. Degradációjában a mikrobiológiai lebontás jelentős.⁴⁵ Növényzetben való kémiai bomlásakor főleg csírázó növényi részekben, és gyökereken adszorbeálódik,⁴⁶ ami gyökérnövekedési zavart okozhat.⁴⁷

A klóracetanilid típusú peszticidek stabilitása, vízzoldékonysága és degradációs termékeinek toxicitása⁴⁸ továbbá az acetoklór biodegradációja során keletkezett termékek azonosítása több kutatás központi témája volt.^{49,50} A klóracetanilid herbicidek karcinogenitása feltételezhetően egy komplex metabolikus aktivációs útnak tulajdonítható. A reakcióút fontos intermediere az acetoklórból keletkező 2-klór-N-(2-etil-6-metilfenil)-acetamid (CMEPA), mely bomlásából 2,6-dietilanilin (DEA), 2-metil-6-etilanilin (MEA) és a karcinogén hatású dialkilbenzokinon-imin jön létre.⁴⁹ Az acetoklór élettani hatásainak vizsgálatára is számos kutatás irányult: az immunrendszert és a reprodukciós képességet károsító hatását bizonyították patkányokon,^{51,52} valamint igazolták, hogy a klóracetanilid herbicidek onkogenetikussága olyan genotoxikus intermedierek köszönhető, mint a dietilbenzokinonimin.⁵³

Az acetoklór mennyisége a kijuttatást követően számos környezeti tényező hatására (talajparaméterek, klimatikus adottságok) elsősorban azonban a fény hatására jelentősen csökkenni kezd. Az acetoklór fotodegradációjának mértékét befolyásoló paraméterek közül az alkalmazott fényforrás minőségét (napsugárzás, nagynyomású higanygőz lámpa), a sugárdózis nagyságát, illetve a közeg pH-értékének hatását vizsgálták. Az eredmények szerint a degradáció mértéke arányos a sugárdózissal és az acetoklór koncentrációjával. Az acetoklór degradációja lúgos környezetben gyorsabban ment végbe, mint savas közegben. A degradációt kiváltó gyökök szerepe a következő sorrendet követi: $e_{aq}^- > OH^\cdot > H^\cdot$.⁵⁴

Acetoklór indirekt fotolízisét annak hidroxil-gyökkel való reakciója során tanulmányozták, melynek jelentősége a magas nitráttartalmú folyók esetén kiemelkedő, mivel a nitrátok fotolízise hidoxilgyököket eredményez.⁵⁵ A vizsgálat során az alapvegyület különböző körülmények között mért felezési idejének megállapításával (degradációs termékek azonosítása nem történt) jutottak arra, hogy a direkt fotolízis sokkal lassabb, mint a hidroxil-gyök részvételével elősegített folyamat.

Acetoklór vizes körülmények közt bekövetkező fotodegradációjának tanulmányozásakor az egymást követő hidroxilezési illetve gyűrűképződéses folyamatok valamint a deklórozás következtében kialakuló vegyületek közül az alábbiakat azonosították: 2-etil-6-metilanilin; N,N-dietilanilin; 4,8-dimetil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydroquinolin; 2-oxo-N-(2-etil-6-metilfenil)-N-(etoximetil)acetamid; N-(etoximetil)-2'-etil-6'-metilformanilid; 1-hidroxiacetil-2-etoxil-7-etilindol; 8-etil-1-etoximetil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydroquinolin; 4,8-dimetil-1-etoximetil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-quinolin; 2-hidroxi-2'-etil-6'-metil-N-(etoximetil)-acetanilid. A vizsgálatok csak a termékek azonosítására terjedtek ki, bomlási útvonalat nem állítottak fel.⁵⁶

Korábban hazai kutatások is irányultak az acetoklór fotodegradációjának vizsgálatára, melyek célja az UV-besugárzás hatására keletkező főbb bomlástermékek jellemzése és azonosítása volt. Megállapították, hogy a bomlástermékek különböző arányban keletkeznek az alkalmazott oldószertől függően, a besugárzás előrehaladtával nő a mennyiségük, így az alapvegyületnél stabilabbnak tekinthetők. A besugárzás következtében teljes deklórozást feltételeznek, mely áttételesen a környezet elsavasodásához is hozzájárulhat. A bomlás során keletkező termékeknél az aromás gyűrű változatlan, különbségek főleg a N-atomhoz kapcsolódó részeknél figyelhetők meg. Besugárzás hatására hidroxil-acetoklór keletkezett, továbbá az etoxi-metil-csoportok változása volt megfigyelhető. Főbb lépésként intramolekuláris fotokémiai ciklizációval dimer kialakulása, valamint az aromás gyűrűből laktám-gyűrű képződése, illetve azometin származékok keletkezése emelhető ki. A bomlás végtermékeként 2-etil-6-metil-anilin-t azonosítottak.⁵⁷

A fény mellett olyan környezeti tényezők is hatnak a peszticid bomlására, mint például a talajban élő mikroszervezetek. A mikroorganizmusok peszticidbontó-képességét számos kutatás során tanulmányozták: mikrobiológiailag eltérő talajokban (sterilizált és nem sterilizált) vizsgálták az acetoklór sorsát. Azt tapasztalták, hogy az acetoklór bomlását jelentősen növelte, ha mikroorganizmusok voltak jelen a talajban.⁵⁸ Kínai kutatási eredmények szintén alátámasztották, hogy az acetoklór felezési ideje rövidebb volt a nem

sterilizált talajokban, mint az ugyanolyan körülmények között tárolt steril talajokban. A nem steril talajban csökkent az acetoklór mennyisége a mikroorganizmusok hatása miatt, így herbicid jellege kevésbé érvényesült a gyomokkal/tesztnövényekkel szemben, míg a steril talajban, ahol az acetoklór tartós fennmaradása (perzisztenciája) jóval nagyobb volt, a gyomnövényre kifejtett hatása is jelentős volt.⁵⁹ Hosszú távú alkalmazása következtében bizonyos mikrobák rezisztenssé váltak az acetoklórral szemben, míg mások képessé a lebontására: egy speciálisan acetoklór-bontó baktériumtörzset (LCa2 *Pseudomonas oleovorans*) izoláltak, mely a képes a peszticid 98 %-át elbontani.⁶⁰

Az acetoklórnak a talaj élővilágára gyakorolt hatását további tényezők is befolyásolhatják. A talaj élettelen összetevőivel kölcsönhatásba lépve még fokozódhat is az acetoklór kedvezőtlen karaktere. Az acetoklór és réz földigiliszta populációra gyakorolt együttes hatásának vizsgálatakor megállapították, hogy a réz nagy koncentrációban az acetoklór toxikus hatását képes növelni, mely hatás a földigiliszták testsúly-csökkenésében és a halálozási arány növekedésében nyilvánult meg.^{61,62} A talajban levő, biológiai szempontból hozzáférhető ólom mennyiségét viszont képes csökkenteni az acetoklór.⁶³

3.2. Klórpirifosz

Az organofoszfát csoportba tartozó klórpirifosz széles körben alkalmazott inszekticidek hatóanyaga. A klórpirifoszt számos fontos mezőgazdasági termény kártevője ellen használják közel 50 éve legalább 98 országban. Hatásmechanizmusa azon alapul, hogy az acetilkolinészteráz nevű enzimet gátolja, mely enzim alapvetően szükséges a gerincesek és a rovarok idegrendszerének megfelelő működéséhez. Az enzim gátlásának következtében az idegvégződéseken neurotranszmitter halmozódik fel, ami túlzott idegimpulzusokat (görcsöket, idegbénulást), végül halált okoz.^{64,65} A klórpirifosz különböző biológiai rendszerekben koncentrálódhat, míg a talajban levő toxikus metabolitjai bizonyos terményekben, ezen keresztül pedig az állatok szervezetében is akkumulálódhatnak.⁶⁶ Talaj- és felszíni vizekben való kémiai bomlása szempontjából fontos, hogy a talajalkotókhöz erősen kötődik és nehezen oldható vízben. Az üledéken és a szuszpendált szerves anyagokon adszorbeálódik, de koncentrációja hamar csökken. A talajszemcsékhez kötődött klórpirifosz talajerózió útján bekerülhet az édesvizekbe és a tengerekbe is.⁶⁷

Számos környezeti tényező aktiválhatja a klórpirifosz bomlási folyamatát, mely általában minden rendszerben (talaj, víz, növények és állatok) a foszfát-észter kötés felbomlásával és 3,5,6-trikloro-2-piridinol (TCP) keletkezésével kezdődik.⁶⁸ Talajban és vízben a TCP mikrobiológiai aktivitás és fotolízis révén tovább degradálódik 3,5,6-

trikloro-2-metoxi-piridinné (TMP), végül szerves anyagokká és széndioxiddá. Állati és növényi szervezetekben azonban TCP konjugátumként elraktározódnak.⁶⁹

A klórpirifosz aerob és anaerob degradáció útján egyaránt lebomlik, semleges és savas közegben hidrolizál, körülbelül 72-73 napos felezési idővel (alkalikus közegben 16 nap). A fő degradációs termék a korábban már említett TCP és az O-etil-O-(3,5,6-trikloro-2-piridil) - tiofoszfát, mely ellenáll a hidrolízisnek.⁷⁰ Az eltérő körülmények közötti stabilitásának vizsgálata során a peszticid felezési idejének megállapítása volt a cél. A vizsgált környezeti paraméterek közül a fény a degradáció csupán egy részéért okolható.⁷¹ A fotodegradációt fokozhatják a talajszemcsékhez kötött egyéb szermaradékok, szerves anyagok valamint a fémionok, fémek, többek között a Cu(II) is.^{72,73,74,75,76,77} Klórpirifosz gázfázisban történő fotolízisének tanulmányozásakor a degradáció mértékét különböző levegőhőmérsékleteken állapították meg.⁷⁸ Emberi szervezetben klórpirifosz degradációs termékeiként dietil-foszfátot (DEP) és dietil-tiofoszfátot (DETP) detektáltak.⁷⁹

A klórpirifosz biodegradációjában vezető szerepet játszanak a talajban élő gombák és baktériumok: bizonyos *Aspergillus* fajok, valamint a *Trichoderma harzianum* és a *Penicillium brevicompactum* például az organofoszfát inszekticideket szénforrásként használva degradálják,^{80,81} míg más mikroorganizmus populációk esetében baktériumok számának csökkenését okozzák.⁸² Bizonyos mikrobák organofoszfát inszekticidek bioszenzoros meghatározásának is szolgálhatnak alapjául: az elektród felületére rögzítve elsősorban *Flavobacterium sp.* alkalmas az organofoszfátok bontására.⁸³

Növényvédő szerrel szennyezett talajok bioremediációs lehetőségeivel számos kutatás foglalkozik, melyek fókuszában a gombafajok (pl.: *Verticillium*)⁸⁴ vagy magasabb rendű élőlények (pl.: kaliforniai feketeféreg (*Lumbricus variegatus*))⁸⁵ peszticidbontó- vagy peszticidakkumuláló- képességének kiaknázása, illetve az ehhez szükséges optimális körülmények megtalálása és biztosítása áll.⁸⁶

3.3. Karbendazim

A karbendazim a benzimidazol származékok csoportjába tartozik, mely széles körben elterjedt fungicideket foglal magába és a szisztematikus fungicidek egyik legrégebbi csoportját képviseli.^{87,88} Ezen fungicidek széles hatásspektrumuknak köszönhetően olyan mikotoxinokat termelő *Fusarium* fajokat is elpusztítanak, melyek az emberre és a haszonállatokra nézve egyaránt veszélyesek, súlyos emésztőrendszeri és ivarszervi elváltozásokat okoznak.⁸⁹ A benzimidazol származékok hatásmechanizmusának alapja, hogy a gombafonalak kialakulását akadályozzák meg.⁹⁰ A hatás szelektivitásában fontos szerepet játszik a fungicidek metabolizmusa. A gomba vagy a növény sejtjeibe bejutott

szerves fungicid molekulák szerkezetét természetes metabolikus folyamatok változtatják meg.⁹¹ A fungicid elbomlásához számos reakció szükséges. Kezdetben többnyire a fungitoxicitást veszti el, vagyis a célszervezet szempontjából a vegyület inaktíválódik. Előfordulhat az is, hogy a biológiai rendszer hatására az alkalmazott vegyület aktiválódik, a kémiai szerkezetben bekövetkezett változás nagyobb fungitoxicitással rendelkező termék létrejöttéhez vezet.^{92, 93} A fungicidek metabolizmusakor az aromás és a heterociklikus vegyületek gyűrűszerkezete hosszú időn át változatlan marad.⁹⁴ Így a benzimidazol-származékokra mint gyűrűs vegyületekre szintén érvényes általában, hogy gyűrűszerkezetük viszonylag stabil, viszont az oldalláncok könnyebben változnak a metabolizmus során.⁹⁵

A karbendazim szermaradékként való előfordulása élelmiszerekben gyakori.⁹⁶ A karbendazim mutagén és a hormonrendszerre is hatással van,⁹⁷ májnagyobbodást, máj-, és gyomorrákot illetve vörösvértest-szám csökkenést okoz,^{98,99,100} továbbá teratogén: terhesség alatti jelentős karbendazim-kitettség növeli a torzszületések számát, agykamra tágulatot, abnormális „kisszeműséget”, vázrendszer kialakulási zavart okoz.^{101,102}

Karbendazimra irányuló vizsgálatok jelentős hányadát olyan módszerfejlesztések, új analitikai eljárások kidolgozása teszik ki, melyek a karbendazim különféle élelmiszerekben való kimutatására és mennyiségi meghatározására.^{103,104,105,106,107,108} Mivel a karbendazim a talaj felső rétegeiben hosszú ideig megmarad (alkalmazása után még három évig lehet származékait (2-amino-benzimidazol, 1,2-diaminobenzol) a talajból kimutatni), módszerfejlesztések irányultak a karbendazim kimutatására olyan talajalkotók jelenlétében, mint a kaolinit, a montmorillonit és a tőzeg.^{109,110}

A látható fény által kiváltott fotodegradációját vízben és metanol-víz elegyben különböző körülmények között (pl.: levegő vagy fotoszenzibilizáló riboflavin jelenlétében, különböző pH értékeken) vizsgálva megállapították, hogy a fotodegradáció mértéke növekedik a pH-érték és az oxigénkoncentráció emelésével.^{111,112,113} A karbendazim degradációjának kinetikáját HPLC-DAD technikával követték, a degradáció során keletkező termékeket pedig HPLC-MS módszerrel azonosították: 2-aminobenzimidazol, benzimidazol-izocianát, monokarbometoxi-guanidin.¹¹⁴ A három vegyületből a 2-aminobenzimidazolt már korábban is azonosították.^{113,115,116} Szintén ismert, hogy oxigén jelenlétében karbometoxil-guanidin, diguanidini, dimetiloxalát keletkezik karbendazim fotodegradációja során,¹¹⁷ valamint az, hogy alkalikus közegben deprotonálódás következtében 2-aminobenzimidazol keletkezik, mely még érzékenyebb az UV-fényre, mint az alapvegyület.¹¹⁸

A karbendazim biodegradációja során a talajbaktériumok és gombák szerepe szintén kiemelkedő.^{119,120,121} A pH-értéktől és az alkalmazott mikrobafajtól függően a peszticid akár 1,5 – 5 nap alatt eliminálható, mely módszerrel akár karbendazimmal szennyezett termőföldek hatékony rehabilitációja valósítható meg.¹²²

3.4. EPTC

Az EPTC a tiokarbamát csoportba tartozó szelektív herbicid, egynyári fűfélék, évelő gyomok ellen használatos, a gyommagok csírázását megelőzően alkalmazzák. Az EPTC főként a növények gyökerén adszorbeálódik, hatásmechanizmusának alapja, hogy a levelek meriztemikus régióinak növekedését és a fehérjeszintézist akadályozza meg, gátolja a kutikula viaszrétegének szintézisét, a kloroplaszt zsírsavainak képződését, és a telítetlen zsírsavak keletkezését, ezen kívül állatkísérletek szerint kolinészteráz gátló.¹²³ Viszonylag alacsony perzisztenciájúnak mondható (6-32 napos felezési idővel), gyengén kötődik a talajszemcsékhez, főleg az alacsony szerves anyag- illetve agyagtartalmú talajhoz. Száraz talajnál a talajfelszínre permetezett EPTC 20 %-a, nedvesnél 27 %-a, vizes talajnál 44 %-a bomlik el 15 perc alatt.¹²⁴ Aránylag rövid felezési idejének köszönhetően nem jelent veszélyt sem a talajvíz, sem pedig a felszíni vizek számára.^{125,126} Az EPTC hatóanyag mellé különböző adalékanyagokat keverve tudják a peszticid talajbeli degradációját késleltetni, hatástartamát meghosszabbítani.¹²⁷ Az EPTC könnyedén kötődik a növények gyökérzetén, ahonnan transzlokálódik a levelekbe és a hajtásokba, ahol mineralizálódik.¹²⁸

Tiokarbamát herbicidek aktív hatóanyagainak fotokatalitikus degradációja során vizes közegben, titánium-dioxid jelenlétében, UV-sugárzás hatására a vizsgált vegyületek széndioxiddá oxidálódnak. A tiokarbamátok vizes oldatának oxidációjakor kapott termékek megegyeztek az atmoszférában lejátszódó, hidroxil-gyökök által kiváltott reakciók eredményeképpen létrejött termékekkel: ketoformil és ketokarbonil származékok képződtek. A tanulmány célja a degradáció kinetikai jellemzőinek vizsgálata valamint a fő degradációs termékek azonosítása volt.¹²⁹ Hazai kutatások eredményei szerint a tiokarbamát típusú vegyületek esetében a degradáció során a nitrogén atomhoz kapcsolódó alkil-csoportok α - és β -oxidációját tapasztalták. Az esetek többségében N-formil és N-dezalkilizált termékeket azonosítottak. A tioalkil csoport meglehetősen stabilnak mutatkozott a fotodegradáció során, az azonosított degradációs termékek mindegyikében megtalálható volt.²⁸ Az EPTC fotodegradációját metanolban és vizes oldatban egyaránt vizsgálták. A GC-MS módszerrel történő azonosítás során a nagy m/z értékkel rendelkező termékeket dimerizációval magyarázzák. További azonosított termékek: EPTC- szulfoxid, EPTC-szulfon, propilamin és dipropilamin.¹³⁰ Az EPTC szulfon- illetve szulfoxid

származékai főleg biodegradáció útján létrejövő metabolitok, kevésbé toxikusak, mint az alapvegyület.¹³¹ A tiokarbamát-szulfoxidok, így az EPTC ezen degradációs termékei is, stabilitása pH-függő: savas közegben stabilabbak, mint alkalikus közegben.¹³²

EPTC biodegradációjának vizsgálata során bizonyos mikroba törzsek (pl.: *Rhodococcus* sp.) N-propil-EPTC-vé és EPTC-szulfoxiddá degradálta az EPTC-t.¹³³ A kémiai és a biodegradációt kombinálva hatékonyan lehet a peszticidekkel szennyezett vizeket tisztítani. EPTC-t és különböző s-triazinokat tartalmazó vizek szertartalmának 99 %-át degradáltak Fenton reagenssel (FR), majd az összes klórozott s-triazint *Rhodococcus corallinus* és *Pseudomonas* sp. D törzsek segítségével tovább bontották.¹³⁴

3.5. Diuron

A diuron a szubsztituált karbamátok csoportjába tartozó herbicid. Hatásmechanizmusa a fotoszintézis gátlásán alapul, a fotoszintetikus elektrontranszport láncát szakítja meg.¹³⁵ Az Európai Közösség határozata alapján elsődlegesen veszélyes anyagnak tekintendő vegyület.¹³⁶

A diuron degradációja során a talajban található mikroorganizmusok diuronból egy perzisztens és mutagén terméket, 3,4-diklór-anilint hoznak létre.¹³⁷ Ezt a bomlásterméket fotodegradáció során is azonosították. A fotodegradációt befolyásoló paraméterek közül a kutatások kiterjedtek az oldószerek szerepének (víz és tengervíz összehasonlítása), a fotoszenzibilizátorok hatásának vizsgálatára egyaránt.¹³⁸ Fe(III) és vasoxalát jelenlétében zajló UV kezelés hatására a diuron degradációjának mértéke nagyobb volt, mint a direkt UV kezelés során, de a leghatékonyabb bomlást a H₂O₂-ot is tartalmazó reakcióelegy esetében tapasztalták.^{139,140} A diuron fotoindukált degradációjakor Fe(III) jelenlétében keletkező hidroxil-gyököknek köszönhetően a degradáció fő termékeként 3-(3,4-diklórofenil)-1-formil-1-metilkarbamát keletkezik.¹⁴¹ Diuron fotokatalizált degradációjához platinával felületkezelt TiO₂-t alkalmazva nemcsak UV fénnel, hanem még a látható fény tartományba eső sugárzással is jelentős bomlás érhető el.¹⁴² Az eddig azonosított degradációs termékek a következők: 3-(4-klórifenil)-1,1-dimetilkarbamát, 3-(4-klór-3-hidroxifenil)-1,1-dimetilkarbamát; 3-(3-klór-4-hidroxifenil)-1,1-dimetilkarbamát; 3-(3-klórifenil)-1,1-dimetilkarbamát; 3-(3,4-diklórofenil)-1-metilkarbamát; 3-(3,4-diklórofenil)-1-formil-1-metilkarbamát; (3,4-diklórofenil)-karbamát; 3-(3,4-diklórofenil)-1-formilkarbamát.^{28,143,142} Egyes kutatási eredmények szerint a fotodegradáció során keletkező termékek mennyiségében és minőségében nem játszik szerepet az alkalmazott fényforrás jellege.¹⁴³ Ennek ellentmond Jirkovsky tanulmánya,¹⁴⁴ melyben megállapítja, hogy az alkalmazott fény hullámhosszától függően más termék kerül túlsúlyba: 254

nanométeres hullámhossz esetén a degradáció fő terméke a 3-(3-klór-4-hidroxifenil)-1,1-dimetilkarbamát, míg 365 nm esetén 3-(3-klór-4-hidroxifenil)-1,1-dimetilkarbamát. A fő degradációs termék szubsztitúciós reakció során keletkezik, a klóratom hidroxil csoporttal való kicserélődésével. Az alkalmazott fény hullámhosszától függ, hogy melyik klóratom cserélődik ki, és így a keletkező izomer hidroxil csoportja *meta* vagy *para* helyzetű. A triplet-ke-tonnal való fotoszenzibilizált degradáció során keletkező termékekről nem sok információ áll rendelkezésre, de stabilitásuk csekélyebb, hidrofil karakterük viszont erősebb, mint az alapvegyületé.¹⁴⁵ Az alapvegyület metil csoportjai és az aromás gyűrű jelentik a hidroxil gyökök fő támadási pontjait. Így a degradáció fő útvonala az oldalláncok dezalkilálása illetve az aromás gyűrűn való támadás eredményeként bekövetkező dehalogénezés, hidroxiláció majd gyűrűnyílás, mely révén HPLC-UV technikával nem detektálható termékek keletkeznek.¹⁴⁶

A biodegradáció során a talajmikrobák szerepe kiemelkedő. A degradáció lehet aerob és anaerob körülmények közt lejátszódó, Gram+, Gram- baktériumok és gombafajok részvételével. Némely faj képes a diuront teljes mértékben lebontani, így az aromás-gyűrűt tartalmazó származékok felhalmozódása is elkerülhető. Bizonyos fajok képesek a diuront kizárólagos szénforrást felhasználni.¹⁴⁷ A mikrobiológiai lebontás lehetséges útvonalai és a keletkező termékek nagy változatosságot mutatnak az alkalmazott körülményektől és mikroorganizmustól függően.¹⁴⁸

3.6. Simazin és atrazin

A simazin és az atrazin a triazinok csoportjába tartozó általánosan alkalmazott szelektív herbicidek. Széles körű felhasználásuk miatt nagymértékű előfordulásuk valószínűsíthető a hazai vizekben is, így a Duna jellegzetes növényvédőszer-összetevői.¹⁴⁹ Az atrazin jelentős szennyezője a felszínalatti vizeknek, így RUP (Restricted Use Pesticide) besorolást kapott.¹⁵⁰ Hatásukat a fotoszintézis gátlásával fejtik ki.¹⁵¹ A simazinnak nincs teratogén hatása, mutagenitása sem jelentős.¹⁵²

A simazin talajban való perzisztenciájának mértékét mutatja, hogy az alapvegyületen kívül még bomlástermékei is megtalálhatóak a 100 cm mélyről vett talajmintákban is. A talaj típusa, a szerves anyagok jelenléte illetve azok mennyisége fontos szerepet játszanak a simazin bomlása során.^{153,154,155} A simazin bomlását elősegíti a szerves anyag jelenléte, továbbá a magasabb hőmérsékletű talaj és levegő szintén gyorsítja a bomlást.¹⁵⁶ A simazin talaj- és felszíni vizekben való bomlását tekintve, átlagosan 60 napos felezési idővel, mérsékelten perzisztens. Reziduális hatása egy évvel a kezelés (2-4 kg/ha) után is érezhető a nagy pH-értékű talajokban, jelentős része azonban a talaj mikrobiális aktivitása

következtében lebomlik. Mérsékeltén és gyengén képes a talajhoz kötődni, agyagon és trágyán adszorbeálódik.¹⁵⁷ Vízoldékonysága alacsony, ez csökkenti kilúgozási potenciálját, alacsonyabb pH-értékű talajokban hidrolizál.^{158,159} A növények főleg gyökéren abszorbeálják a simazint, innen transzlokálódik a növény többi részeibe, a levelek penetrációja alacsony. A rezisztens növények képesek lebontani a simazint.¹⁶⁰

Az USDA 1993-as vizsgálatai szerint a bomlás során a fotodegradáció jelentősége jóval csekélyebb, mint a biodegradáció, mely során a dezalkilizáció a döntő folyamat. A simazin fotolitikus bomlása során a degradáció kiváltásához a metanol, etanol, butanol oldószerek alkalmazáskor hosszabb idejű besugárzásra (290 nm) volt szükség, mint a vizes oldat esetén, azonban a 300 nm hullámhosszúság feletti besugárzás nem eredményezett bomlást egyik esetben sem. A simazin fotolízisét növeli a fényérzékenységet fokozó riboflavin jelenléte. A simazin fotolízisének tanulmányozása nemcsak oldatban, hanem a légkörben is kiterjedt.^{161,162,163} Simazin fotodegradációja illetve fotokatalizált degradációja során főleg deklórozott, dezaminált, dezalkilezett és hidroxilezett termékek, valamint dimerek keletkeznek.^{28,164,165}

Három triazin (atrazin, simazin, prometrin) UV sugárzás hatására bekövetkező fotodegradációját tanulmányozták vizes oldatban és természetes vizekben, valamint a hidrogén-peroxid hatását a degradáció mértékére. A degradációs termékeket FIA/MS és FIA/MS/MS technikával azonosították.¹⁶⁶ A vizsgálatok csak a bomlást befolyásoló hatások tanulmányozására és a termékek azonosítására terjedtek ki, bomlási mechanizmust azonban nem állapítottak meg.

A széleskörűen alkalmazott atrazin fotodegradációja esetén, talajban keletkezett bomlástermékeinek vizsgálata során hidrox-, 2-hidrox- és 2-metoxi származékokat azonosítottak.^{232,167} A fotokatalizált degradáció (alkalmazott katalizátor: TiO_2) során keletkező termékek oxidáció, dekarboxileződés, gyűrűnyílás, izomerizáció, hidroxiláció, és ciklizáció során keletkeznek.^{28,168,169,170,171,172} Vizes közegben keletkező fotodegradációs termékek: 6-klór-*N*-izopropil-2,4-diamino-1,3,5-triazin, 6-klór-*N*-etil-2,4-diamino-1,3,5-triazin, 6-hidrox-aminó-1,3,5-triazin, (*N,N'*)-izopropil-2,4-diamino-1,3,5-triazin, 6-klór-2,4-diamino-1,3,5-triazin, 6-hidrox-*N*-etil-2,4-diamino-1,3,5-triazin.¹⁷³ Porfirin és ftálcianin, mint katalizátor jelenlétében cianuronsav és 2-hidrox-atrazin keletkezik.^{174,175} Az atrazin bomlása során leggyakoribb lépés a dezalkilezés.^{176,177} Fotolitikus, fotokatalitikus degradáció mellett szonolitikus (ultrahangos) kezeléssel is roncsolható az atrazin vizes oldatban, degradációs terméként a következőket eredményezve: 2-hidrox-4-(izopropilamino)-6-(etilamino)-s-triazin, 2-klór-4-(izopropilamino)-6-amino-s-triazin, 2-klór-4-amino-6-(etilamino)-s-triazin, 2-hidrox-4,6-diamino-s-triazin, 2-hidrox-4-hidrox-

6-amino-s-triazin.¹⁷⁸ Atrazin kimutatására a klasszikus műszeres módszereken kívül gyors, pontos, egyszerű, költséghatékony módszerek kidolgozása kerültek a kutatások előterébe, mint pl.: az infravörös-immunszenzor.¹⁷⁹ Mivel a triazinszármazékok a legelterjedtebben alkalmazott herbicidek, a környezetben lejátszódó folyamataik feltárása, bomlástermékeik azonosítása indokolt.¹²⁹

A triazinok biodegradációjában szerepet játszó talaj-mikroorganizmusok jelentősége kiemelkedő, különösen az *Acinetobacter* és a *Pseudomonas* fajok degradációs képessége. Az előbbi fajoktól új bomlási útvonalak és metabolitok keletkezése remélhető, míg utóbbiaknál egy speciális fehérjét (AtzA) azonosítottak, mely katalizálja a simazin deklórozását. Ez a folyamat hozzájárul a talajokban és felszínalatti vizekben levő simazin mikrobiális hidrolíziséhez.^{180,181} Megállapították, hogy a talaj mikrobiális biomasszáját előnyösen befolyásolja a hagyományos talajművelés, míg az alkalmazott herbicid, mennyiségétől és típusától függően, káros hatással van rá. A herbicidek, köztük a simazin, a vizsgált talajok mikrobionta összetételét jelentősen megváltoztatták.¹⁸² A simazin normál mennyiségben való alkalmazása is toxikus a talajban élő baktériumokra és gombákra. A simazin a talaj ökológiai faktoraitól függően (hőmérséklet, talajnedvesség, pH-érték, szervesanyag-tartalom) hatással van a talaj mikrobiális összetételére. A simazin toxicitása kisebb alacsony hőmérséklet és magas talajnedvesség esetén.¹⁸³

4. Peszticidek és a főbb talajalkotók kölcsönhatásának feltárására irányuló eddigi kutatások

A peszticidek talajban való viselkedéséről rendelkezésünkre álló információk alapján elmondható, hogy a talaj szilárd alkotóelemei közül az agyag- és a humuszkolloidoknak van kiemelt szerepük a herbicid-megkötésben. Az erősen kötött, humuszban szegény talajok esetén jelentős az agyagkolloidok szerepe. A humuszkolloidok - az agyagkolloidokhoz képest - a herbicidek három- négyszeresét képesek megkötni.¹⁸⁴ A talajok szervesanyag-tartalma a peszticid kijuttatása során sem elhanyagolható: a gyomirtó szerekre vonatkozó hektáronkénti dózisok általában 1-5 % szervesanyag-tartalmú talajra vonatkoznak. Az 5 %-nál magasabb szervesanyag-tartalmú talajok herbicid-megkötő képessége igen nagy, így a herbicidek nem tudnak megfelelő hatékonyságot kifejteni.

A szerves mikroszennyezők, így a peszticidek többsége is káros hatással van az élő szervezetekre, mely toxikus hatás felerősödéséhez a bomlástermékek is jelentősen hozzájárulhatnak, tekintve, hogy a keletkező termékek alkalmasint reaktívabbak, mobilisabbak akár vízzoldékonyabbak is lehetnek. A peszticidek élettani hatásait alapvetően meghatározzák, hogy az élőlények életfolyamataiban részt vevő

biomolekulákkal milyen kémiai reakcióba lépnek. A peszticidek bomlására a talaj fémtartalma is jelentős hatással van. A talaj nehézfém-tartalma, ha adott helyen a természetes koncentrációnál nagyobb mennyiségben található meg, akár önmagában is veszélyes lehet mind az élőlényekre, mind a talaj minőségére. Az ilyen talajok esetében fémkivonást végeznek el. Elterjedt módszer a mikrobák általi fémmentesítés, pl.: fakultatív anaerob baktérium *Shewanella sp.* (HN-41) nehézfém felvétele olyan táptalajban, melyben szénforrásként glükóz, tejsav és ecetsav áll rendelkezésre, valamint huminsav és antrakinon-2,6-diszulfonát illetve vas és mangán van jelen.¹⁸⁵ Nehézfémek vízből való kivonására elterjedt módszer a zeolitos fémmegkötés, melynek alapja a zeolitok kationcserélő sajátossága. A nátrium ionjaikat leadva válnak képessé a kationok megkötésére pl.: Cs^+ , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} és Pb^{2+} .¹⁸⁶ A kadmiummal szennyezett talajok esetén különböző arányú zeolit felhasználása javasolt a kadmium megkötésére.¹⁸⁷

A növények általi fémfelvétel is jelentősen hozzájárulhat a szennyezett talajok rehabilitációjához. A fitoremediációs vizsgálatok során etiléndiamin-tetraecetsav (EDTA) kelátképző sajátosságának üvegházi napraforgók nehézfémfelvételére gyakorolt hatását tanulmányozták Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb és Zn esetében.¹⁸⁸ Farkasfog fajok (*Bidens maximowicziana*) EDTA-oldattal való talajkezelést követően ólom felvételére alkalmasak.¹⁸⁹ Mindkét esetben igazolták, hogy az EDTA elősegíti a vizsgált növények nehézfém felvételét, ezzel a szennyezett talajok kártalanítására alkalmasnak bizonyultak.

A nehézfémek növényvédő szerekkel való kölcsönhatásáról készített tanulmány során esszenciális nehézfémek (Fe, Mn, Cu, Zn) felvételét befolyásoló környezeti paraméterek közül a növényvédő szerek jelenlétét és hatásának mértékét vizsgálták napraforgó tesztnövény és glifoszfát levélfelületi peszticid alkalmazásával.¹⁹⁰ A vizsgálati eredmények szerint a glifoszfát szermaradványa és a talajban való vándorlása befolyásolhatja más, nem célzott növények vas-, és mangán-háztartását, oly módon, hogy a növényi szövetekben kevésbé oldékony glifoszfát-fém komplexet képeznek, valamint a gyökérzónában lezajló peszticid-fém interakciók révén.

5. Növényvédő szerek biohosszúhatóságának modellezése

Számos tudományág alkalmazza a biohosszúhatóság fogalmát különböző vegyületek emberek és állatok által felvett mennyiségének meghatározására. A kifejezést a farmakológia vezette be, majd elterjedt a környezetvédelmi tudományágakban is. A vegyületek biohosszúhatóságának farmakológiai vizsgálata hozzájárul a gyakorlatban alkalmazható dózisok meghatározásához. A környezetvédelmi tudományok által használt biohosszúhatóság a toxikus vegyületek azon mennyiségét jelenti, amely megtalálható az

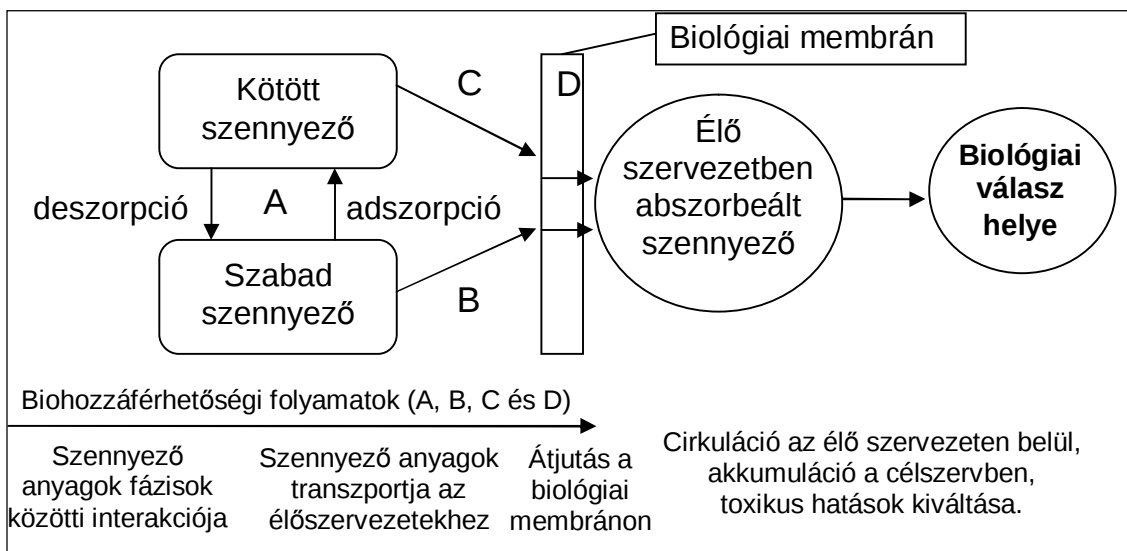
emberi szervezetben. A környezetben előforduló toxikus vegyületek biohosszú élettartamát növényi és állati szervezetek összehasonlító vizsgálata során tanulmányozzák.¹⁹¹

A környezetbe juttatott toxikus vegyületek ártalmatlanítása során annak felderítése szükséges, hogy közülük melyek juthatnak be az emberi szervezetbe, melyek válnak hozzáférhetővé, melyek és milyen körülmények között jelentenek veszélyt az emberi szervezet számára. Az NRC (National Research Council, USA) koordinálása révén számos összehasonlító tanulmány látott napvilágot a talajban és a szedimentben levő szennyező anyagokról valamint mennyiségüket befolyásoló paramétereikről.

A biofelvehetőség folyamatát/fogalmát több oldalról lehet megközelíteni:¹⁹²

1. Az egyik értelmezés szerint a biofelvehetőség a hagyományos úton megemésztett, adszorbeált és metabolizált tápanyag mennyiségével arányos. Ehhez a definícióhoz két fontos kiegészítés tartozik: i) a biofelvehetőség nem a táplálkozás élelmiszerből adódó sajátossága, hanem az étrendre vagy táplálékra adott egyéni válasz, ii) a biofelvehetőség tehát azon folyamatok integrációját reprezentálja, melyek során a bejuttatott tápanyag hozzáférhetővé válik. A megközelítés szerint számos vegyület hozzáférhetőségére hatással van más, nehezen hozzáférhető vegyület, melyek azonban a hagyományos extrakciós eljárásokkal könnyedén eltávolíthatók a talajból valamint vizes rendszerekből. Ezen vegyületek mérsékelt biofelvehetőségét bizonyítja biodegradációjuk csökkenése valamint a mikrobiológiai lebontással szembeni szinte teljes ellenállásuk.
2. Más megközelítés szerint a biofelvehetőség fogalma az élő organizmusok által felvehető, rendelkezésükre álló vegyületek csoportját jelenti. Bár elsősorban az ökotoxikológiához kapcsolható fogalomról van szó, általában a szerves- és fém szennyezőkre utal, vonatkozhat természetes állapotban levő szerves anyagra is. Emiatt a biofelvehetőséggel kapcsolatos problémakör a mikroorganizmusok vonatkozásában a xenobiotikumok környezetben való jelenléténél jóval régebben fennáll. Számos folyamat, valamint a megkötődés vagy az oldhatatlanság nagyban hozzájárulnak a talaj-mikroorganizmusok számára szennyező vegyületek biofelvehetőségének megfékezéséhez.
3. Maier szerint a biofelvehetőség úgy határozható meg, mint a szennyezők azon mennyisége, ami valójában rendelkezésre áll, a mikroorganizmusok által felvehető és degradálható.¹⁹³ A biodegradáció megszabja a biofelvehetőséget, mert a mikrobiális sejteknek energiát kell fordítaniuk a biodegradáció során alkalmazott lebontási rendszerek indukálására, és ha az észlelt kontamináns koncentrációja túl alacsony, az indukció nem történik meg.

4. Egy újabb megfogalmazás szerint a biofelvehetőség a vegyület környezeti vagy emberi receptorokig való eljutás lehetőségének a mértéke. Specifikus a receptorra, a bejutási útvonalra, az expozíció idejére és a vegyületet tartalmazó mátrixra. Egyre inkább felismerésre kerül, hogy egy ökoszisztéma vagy egy bármilyen veszélyben levő populáció válasza nem a receptor környezetében levő vegyület teljes koncentrációjával arányos, hanem annak azon mennyiségével, ami biológiailag hozzáférhető.



3. ábra: Biohosszáférhetőség folyamatábrája.

A biohosszáférhetőség talajokban vagy szedimentben, magába foglalja a talajhoz kötött szennyező anyagok felszabadulását, majd transzportjukat, mely során a szennyező anyag közvetlenül átjut egy membránon és bekerül egy élő szervezetbe. A, B és C folyamatok egy szervezetben belül is lejátszódhatnak, pl.: a sejt közötti tér (lumen) és a bél tereiben (3. ábra).

A peszticidek biohosszáférhetőségének vizsgálata először a mezőgazdasági talajok és a herbicidek vonatkozásában történt. Ahogyan a növények tápanyagfelvétele, úgy az alkalmazott herbicid, fungicid vagy inszekticid hatékonysága is a talajtulajdonságok széles skálájától függ, elsősorban a talaj szervesanyag-tartalmától és a szerkezetétől. A peszticid számos sajátossága is meghatározza a talajban való viselkedését. A molekula mérete, szerkezete, funkcionális tulajdonságai, polaritása hozzájárul az adott vegyület disszociációs együtthatójának, valamint a megoszlási koefficiensének mértékéhez. Tehát különböző talajtípusok és vegyületek esetében eltérő alkalmazás szükséges. Ezen felül számolni kell a herbicidek bomlástermékeinek a vetés sikerességére gyakorolt káros hatásával, aminek mértéke eltérő talajok esetében változó mértékben jelentkezhet a bomlástermék perzisztenciájától függően. Az utóbbi évtizedekben elfogadottá vált ez a

tényező, sőt a termékfejlesztés során is figyelembe veszik.^{194,195,196} Ahhoz, hogy egy herbicid igazán hatékony legyen talajszuszpenzióban kellene feloldani. A talaj szervesanyag-koncentrációjának és az agyagtartalmának növekedésével az adszorbált herbicid mennyisége szintén nő.¹⁹⁷ Magas szervesanyag-tartalmú talajokban a herbicidek teljességgel hatástalanok, ha az előírt mennyiségben alkalmazzák. A nagyon alacsony szervesanyag-tartalmú talajokban nem ajánlott a herbicidek alkalmazása, mert a kijuttatott mennyiség döntő hányada a talajoldatban fog tartózkodni, ami a termesztett növény károsodását okozhatja, a kimosódás lehetőségét növeli. Az alkalmazott peszticid hatékonyságát olyan tényezők is meghatározzák, mint a talaj nedvességtartalma, a talaj szerkezete, és a kijuttatástól az esőzéseig eltelt időtartam.¹⁹⁸ Ezen tényezők fontosságát a gyógyszer- és vegyipar sikeresen felismerte, ezért a peszticideket előállító és forgalmazó cégek feltüntethetik a címkéken az eltérő talajokra vonatkozó alkalmazási ajánlásokat. Például a Smetolachor alkalmazási ajánlása a talaj szerkezetétől, és szervesanyag-tartalmától függ (hektáronkénti 0,8 – 1,4 kg aktív hatóanyag).¹⁹⁹ A biohosszúhatóság szintén fontos kérdés, amikor a korábban használt agrokémiai vegyületek maradékával illetve bomlástermékeivel foglalkozunk. Különös tekintettel azokra az inszekticidekre, melyeket a figyelmeztetések ellenére éveken át tovább használtak, azzal a szándékkal, hogy kiderítsék ezen vegyszermaradékok tényleges kockázatot jelentenek-e majd az emberi szervezet illetve a környezet egyéb receptorai számára.

A peszticidek biofelvehetőségének jellemzése a hosszabb ideje művelés alatt levő földek esetében kiemelkedő jelentőséggel bír, mivel ezen információk nélkülözhetetlenek a környezeti kockázatok elemzéséhez, valamint az élelmiszerbiztonsági előrejelzésekhez.¹⁹³ A peszticidek biofelvehetőségét számos módszerrel vizsgálták, ám a metodikai korlátok miatt mérsékelt sikerrel: a simazin szermaradványa biofelvehetőségének és a baktérium általi mineralizációjával való összefüggését különféle oldószeres extrakciós eljárással tanulmányozták,²⁰⁰ míg az acetoklór adszorpció/deszorpció viselkedését felszíni és különböző szemcseméretű talajok²⁰¹ valamint magyar mezőgazdasági talajok esetén elemezték.²⁰² Butaklór és a miklobutanil talajokból való visszanyerését főleg szerves-oldószerek (metanol-víz (1:1), aceton-víz (5:3), petroléter) alkalmazásával tanulmányozták.²⁰³ Ezekkel az extrakciós módszerekkel a talajban levő szermaradékok valóban kinyerhetők, de az élő szervezetek, biológiai rendszerek számára ténylegesen felvehető mennyiségről, azaz rendelkezésre álló, mobilis, biohosszúható mennyiségről nem adnak egzakt információt.

Számos tanulmány készült a klórozott szénhidrogén inszekticidek (dieldrin, klórdan, DDT) hosszú távú perzisztenciája és hatástalanodásának mértékére vonatkozóan. Kimutatták, hogy az eredeti DDT 39 %-a 17 év után is megmarad. A DDT kiemelkedő

perzisztenciáját bizonyítja egy tanulmány, amiben a DDT és maradványai hosszú élettartamát írja le egy olyan területen, ahol több mint 30 éve csak pásztorkodás folyik.²⁰⁴ Más tanulmányok a perzisztencia és biofelvehetőség közti kapcsolatot próbálták feltárni oly módon, hogy állatok által asszimilált kontamináns mennyiségét követték, illetve vizsgálták a növényekre gyakorolt hatást évtizedekkel korábban, valamint frissen növényvédő szerrel kezelt talajok esetében. Például földigiliszták DDT és dieldrin asszimilációjának tanulmányozása során összehasonlítást végeztek egy közel 30 éve DDT-vel kezelt talaj és egy frissen kezelt talaj esetében. Az idő múlásával némileg csökken az anyag földigiliszták általi felvétele, mégis egyes peszticideket 49 évvel a kijuttatásukat követően is képesek asszimilálni a földigiliszták.^{205,206} Az idő előrehaladásával csökken a vegyületek hozzáférhetősége.²⁰⁷ Simazin maradványainak biofelvehetőségét elemezték egy 20 éve folyamatosan simazinnal kezelt talajon: a régebbi simazin maradványok biológiailag nem voltak hozzáférhetőek a teszt növényként alkalmazott cukorrépa és a mikrobák számára sem, míg a nemrégiben alkalmazott simazin károsodásokat okozott a cukorrépában, viszont a mikrobák tápanyagként használták fel azt.²⁰⁸ A simazin biofelvehetőségének és a baktérium általi mineralizációjával való összefüggésének vizsgálata során különféle oldószeres extrakciós eljárást alkalmaztak, különböző talajok bevonásával. 8 hetet követően a talajokat CaCl_2 -oldattal valamint metanollal extrahálták. Ezzel párhuzamosan a talajokra baktériumokat telepítettek (*Pseudomonas* sp.), ami degradálta a simazint. A vizsgálatok során detektált $^{14}\text{CO}_2$ mennyisége megegyezett a mineralizált simazinéval, valamint az extrahált simazin mennyisége megfelelt a *Pseudomonas* által mineralizált mennyiséggel. Bizonyos extrakciós eljárások tehát alkalmasak lehetnek a simazin biofelvehető mennyiségének becslésére.²⁰⁹

Számos szakirodalom foglalkozik a peszticidek talajban való transzportjával, melynek következtében az alapvegyületek és azok bomlástermékei elérhetik a felszíni és felszín alatti vízbázisokat egyaránt.²¹⁰ Bizonyos talajtípusok peszticid-adszorpciós képességét,²¹¹ valamint a peszticidek talajban való transzportját befolyásoló környezeti tényezőket szintén behatóan tanulmányozták.^{212,213,214,215,216} Számos modellrendszert dolgoztak ki, melyek alkalmazásával pontosabban becsülhető az egyes peszticidek sorsa, így a valós folyamatok mind professzionálisabb leképezésével a peszticidekre vonatkozó kockázatbecslés egyre jobban közelít a tényleges állapotok felméréséhez.^{217,218,219,220} Ezen modellrendszerek alkalmazása hozzájárulhat a valóságban végbemenő folyamatok pontos megértéséhez.^{221,222}

III. Anyag és módszer

1. A vizsgált peszticidek és az alkalmazott talajok rövid jellemzése

Az általunk választott 7 peszticid, az atrazin, a simazin, a diuron, a klórpifosz, az acetoklór, a karbendazim és az EPTC célcsoport szerint különbözőek (fungicidek, herbicidek, inszekticidek), kémiai szerkezetüket tekintve is külön csoportba sorolhatóak, kémiai sajátságaik tekintetében is nagyban eltérnek egymástól. A Sigma Aldrich-től beszerzett peszticidek és egyéb felhasznált vegyszerek HPLC tisztaságúak voltak. A vizsgálatokhoz alkalmazott peszticidek főbb jellemzőit a 2. táblázat összesíti, míg a felhasznált talajok fizikai és kémiai paraméterei a 3. táblázatban vannak feltüntetve.

3. táblázat: A vizsgált talajminták fizikai és kémiai tulajdonságai.

Talaj típusa	Homok (^m / _m %)	Homokliszt (^m / _m %)	Iszap (^m / _m %)	Agyag (^m / _m %)	pH (H ₂ O)	Szerves anyag (^m / _m %)	Vezető- képesség (μs/cm)
Homoktalaj	94,8	5,2	n.k.	n.k.	6,53	0,5	64,2
Barna erdőtálaj	6,0	41,0	31,0	22,0	6,60	2,1	82,0
Öntéstálaj	34,1	41,3	24,6	n.k.	8,18	3,2	111,0

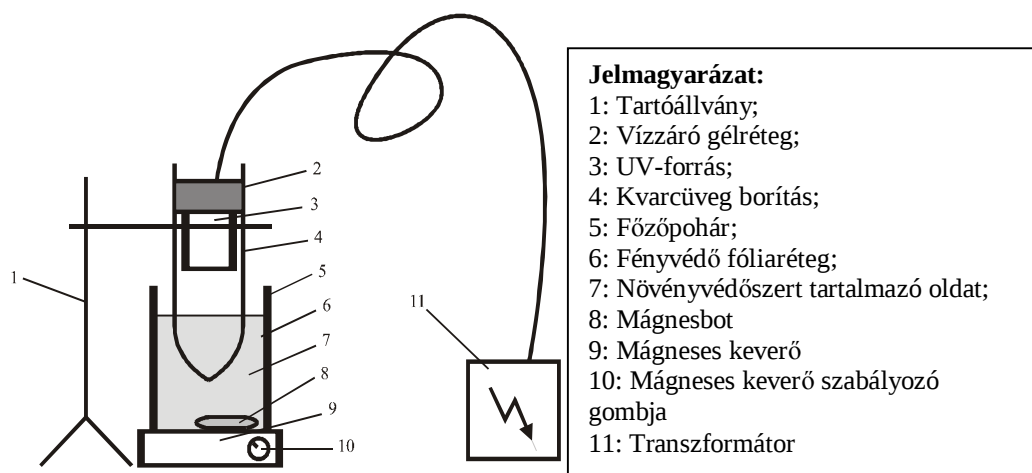
n.k. – nem kimutatható

2. Az alkalmazott módszerek és eszközök ismertetése

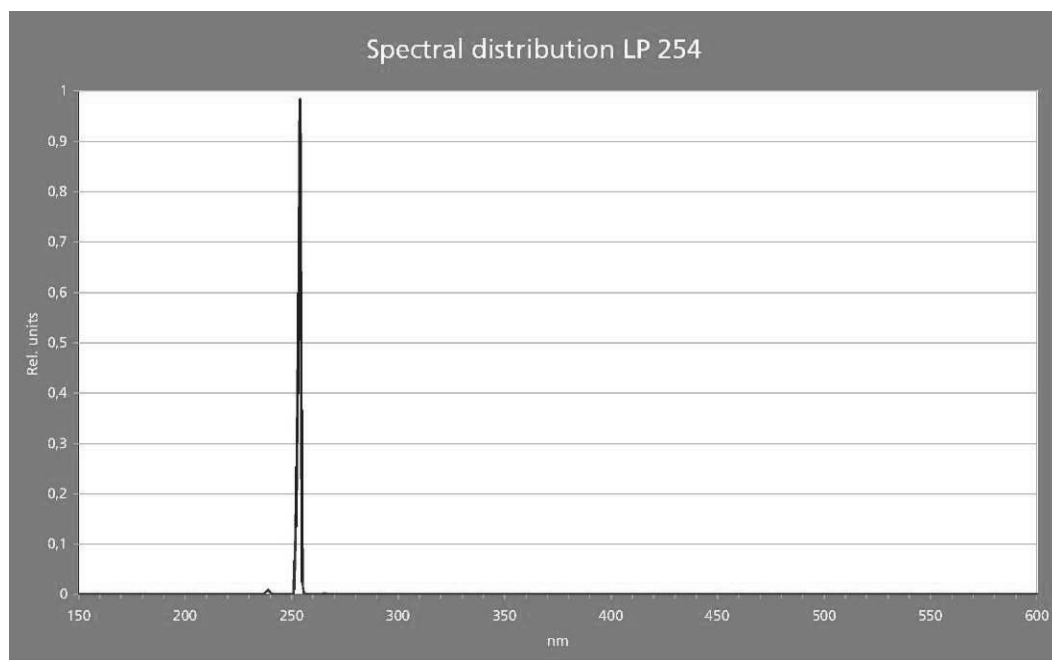
2.1. UV-fotodegradációs kísérletek

A fényforrás egy Millipore gyártmányú, 15 W teljesítményű, bemerülő, kisnyomású higanygőzlámpa (4. ábra), ami 254 nanométer hullámhosszúságú fénysugarakat bocsát ki állandó intenzitással (5. ábra). Vizsgálataink során azért volt szükséges 254 nanométeres hullámhossznál dolgozni, mert a fotonok energiája kellően nagy ahhoz, hogy a tanulmányozott vegyületek szerkezetében változást idézzenek elő tervezhető, követhető és nem túl kiterjedt időintervallumban. Emellett szem előtt kellett tartanunk azt is, hogy olyan fényforrással dolgozzunk, amely a természetes körülmények között előforduló spektrumtartományban emittál fényt. E hullámhossz alkalmazását indokoltá teszik a peszticidek fotodegradációjára vonatkozó korábbi kutatások is, melyekben szintén 254 nanométeren történtek a vizsgálatok. Így a különböző kutatócsoportokban kapott eredmények közvetlenül összevethetővé válnak.^{21, 130,223}

A készülék 220 voltos hálózatról működik. A fényforrást kívülről egy speciális kvarcüvegborítás védi, mely a kibocsátott fénysugarakat átengedi szűrés nélkül. A besugárzás direkt módon a fényforrást a peszticid tartalmazó oldatba merítve történik.



4 ábra: A degradációt kiváltó bemerülő UV-forrás



5. ábra: az alkalmazott UV forrás spektruma

2.2. Vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálatok

A vizsgálatok kezdeti szakaszában, a degradáció tényének igazolására, tehát a bomlástermékek detektálására vékonyréteg-kromatográfiás módszert alkalmaztunk. A vizsgálatainkban alkalmazott vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálatok során Merck 5554 Kieselgel 60 F254 típusú lapot alkalmaztunk, amelyre 5 µl mintát vittünk fel, majd kloroform és metanol 9:1 arányú elegyével futtattuk. A vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálatok elvégzéséhez az első fél órában 10 percenként, majd 30 percenként történt a mintavétel a besugárzás alatt levő oldatból. Ezt követően mind a négy peszticid esetében azonos módon jártunk el: meghatároztuk a fluoreszkáló foltok helyzetét, megállapítottuk a bomlás tényét, illetve megbecsültük a keletkezett degradációs termékek várható számát.

2.3. UV-spektrofotometriás vizsgálatok

Vizsgálataink során spektrofotometriás módszert alkalmaztunk a vizsgált peszticidek maximális elnyelési tartományának meghatározására, a degradáció tényének igazolására, valamint a degradáció előrehaladásának követésére.

2.4. Műszeres analitikai vizsgálatok (GC-MS, HPLC-MS)

A peszticidkémiai kutatások során a peszticidek bomlásával kapott degradációs termékek vizsgálatára, azonosítására, az adott peszticid kémiai karakterétől függően GC-MS, HPLC-MS(EI), HPLC-DAD, HPLC-MS(TOF)^{28,41,224,225,226,227,228,229,230,231,232,233} technikákat alkalmaznak. A peszticidek degradációs termékeinek azonosítása a nemzetközi gyakorlat szerint döntően az alapvegyület MS spektrumával és az MS könyvtár adatbázisával való összevetés alapján történik. Vizsgálataink fő célja a peszticid fotodegradáció tényének igazolása, a képződő bomlástermékek lehetséges körének feltárása, az átalakulás mechanizmusa lehetséges útjainak megismerése, a potenciálisan káros környezeti és élettani hatással bíró vegyületek létezésének igazolása, illetve a hatás modellezése volt. Munkánk során a nemzetközi gyakorlattal összhangban GC-MS, illetve HPLC-MS kapcsolt módszereket alkalmaztunk, a fent hivatkozott publikációkban ismertetett vizsgálati protokollokat és technikákat alapul véve.

A különböző időközönként vételezett mintákban található vegyületek analitikai vizsgálata GC-MS, illetve HPLC-MS technikával történt. A karbendazim minták mennyiségi meghatározását és a bomlástermékei analízisét Shimadzu típusú HPLC-MS (LC-20, Kyoto, Japán) készülékkel hajtottuk végre. Az alkalmazott oszlop típusa pHidelity

C18 (3 µm x 150 mm x 4,6 mm) (Restek, Bellefonte, U.S.A.). Az eluens 50:50 metanol:víz (0,6 % NH₃); pH=11 volt, 0,7 ml/perc áramlási sebességgel, a detektálás PDA-val 285 nanométeren történt, 40 °C-os hőmérsékleten.

A GC-MS vizsgálatokat GC-GC/MS QP-2010S Shimadzu (Shimadzu, Kyoto, Japán) műszer, HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) kolonna, hélium vivőgáz (1 ml/perc) GC-MS QP-2010S típusú detektor (ionizációs mód: EI (70 eV)) alkalmazásával végeztük, a 4. táblázatban összegzett működési paraméterekkel. Az egyes peszticidekre a kimutatási határok a következők voltak: simazin: 0,027; acetoklór: 0,007; diuron: 0,485; klórpirifosz: 0,064; EPTC: 0,025; karbendazim: 0,246 mg/l.

4. táblázat: A GC-MS vizsgálatok működési paramétereinek összesítése

	Injektálási hőmérséklet	Kolonna hőmérsékleti adatai
Acetoklór	200 °C	80 °C-ről 15 °C/perc 280 °C-ig, (3 perc izoterm)
Klórpirifosz	200 °C	150 °C-ről 20 °C/perc 290 °C-ig, (3 perc izoterm)
EPTC	200 °C	80 °C (0,5 perc izoterm) 15 °C/perc 280 °C-ig, 20 °C/perc 290 °C-ig (3 perc izoterm)
Diuron	200 °C	70 °C (1 perc izoterm) 10 °C/perc 180 °C-ig, 20 °C/perc 220 °C-ig
Simazin	200 °C	110 °C (2 perc izoterm) 15 °C/perc 240°C-ig, 35 °C/perc 290°C-ig (0,5 perc izoterm)
Atrazin	200 °C	90 °C-ről 10 °C/perc 250°C-ig (3 perc izoterm)

3. Minta előkészítés

3.1. Fotodegradációnak kitett növényvédő szer oldatok

Az egyes peszticidek tiszta hatóanyagait vizsgáltuk, és a természetben előforduló viszonyokat legjobban modellező körülmények alkalmazására törekedtünk. Így elsődlegesen a peszticidek 200 ppm koncentrációjú vizes oldatait tettük ki UV-besugárzásnak, mely a karbendazim, a diuron és a triazin-származékok esetében volt kivitelezhető, míg oldékonysági problémák következtében az acetoklór, a klórpirifosz és az EPTC fotodegradációját butanolos oldatban valósítottuk meg és vizsgáltuk. Az így kapott

oldatokban a degradációs folyamat előrehaladását és a termékek számát vékonyréteg kromatográfiás módszerrel ellenőriztük.

3.2. Peszticidek degradációját befolyásoló talajparaméterek vizsgálata

A vizsgált peszticidek közül az acetoklór 200 ppm, míg az EPTC 50 ppm koncentrációjú oldatát alkalmaztuk a talajszuszpenziók elkészítésekor, homok- és barna erdőtálatj esetében. Az alkalmazott koncentrációk az egyes peszticidek egyedi vizsgálhatóságának körülményeihez és oldhatóságához igazodtak, mivel kisebb koncentrációjú minták esetében az alapvegyületek illékonysága és az adszorpciós folyamatok következtében a kromatografálhatóság nem volt megfelelő.

A következő felsorás szerinti módon előkészített mintákat tanulmányoztunk a vizsgálatokkal összefüggő részfeladatoknak megfelelően:

- 1. minta: a peszticidoldat 300 ml-ét UV-sugárzásnak tettük ki, majd GC-MS technikával vizsgáltuk a fotoindukált degradáció során keletkező bomlástermékeket.
- 2. minta (sötét kontroll): a besugárzás idejével megegyező ideig, ugyanolyan mennyiségű és koncentrációjú peszticidoldatot fénytől elzártan tartottunk, hogy felmérjük a fotodegradáción kívül lejátszódó folyamatok (hidrolízis, párolgás...) növényvédő szer mennyiségét csökkentő hatását.

A talajok előkészítésénél fő szempont volt, hogy az egyes talajparamétereket úgy változtassuk, hogy felmérhető legyen azok növényvédő szer bomlására gyakorolt hatása. Ennek megfelelően háromféle talajelőkészítést alkalmaztunk: normál/kezeletlen talajon, csökkentett fémtartalmú talajon és csökkentett szervesanyag-tartalmú talajon. Az így előkészített minták a következők voltak:

- 3. minta: a csökkentett fémtartalmú talaj előkészítésekor a talajt EDTA-oldattal kezeltük, ezzel oldottuk le a mobilis fémtartalmát (fontos megjegyezni, hogy az EDTA a talajról a fémeken túlmenően egyéb vegyületeket is képes eltávolítani, így a későbbiek során, a fémek hiányán túlmenően ezen anyagok hiánya is felelős részben a peszticiddegradációban bekövetkező változásokért), majd peszticidoldattal való kezelést követően UV-sugárzásnak tettük ki.
- 4. minta: a talaj szerves anyagainak roncsolását követően, mely salétromsavval és hidrogén-peroxiddal történt, peszticidoldattal kezeltük, majd UV-sugárzásnak tettük ki.
- 5. minta: a talaj fémtartalmának a peszticidek bomlására gyakorolt hatásának vizsgálatához a következő fémsók oldatait alkalmaztuk modellként: ZnSO_4 , CuSO_4 , MnSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)$. A 200 ppm koncentrációjú peszticidoldatokhoz velük ekvimoláris

mennyiségben adtunk fémsókat. Az így kapott fém-pesticid oldat UV-kezelése 5 órán keresztül történt.

6. minta: a peszticidek perzisztenciájának megállapítására sötét kontrollt állítottunk be, mellyel a peszticidek száraz és fénytől elzárt közegben bekövetkező bomlásának mértékéről nyertünk információt. Normál és csökkentett fémtartalmú (EDTA-val extrahált) talajokat (barna erdőtalaj és homoktalaj) peszticidoldatokkal kezeltük, majd 14 napon keresztül, napi mintavételezést követően meghatároztuk a peszticidek mennyiségét.

3.3. Peszticidek biohosszúéletű- és biofelvehető mennyiségének modellvizsgálata

A talajokat a fizikai előkészítés során aprítottuk, porítottuk, homogenizáltuk hogy hasonló szemcseméretű és minél homogénebb mintákat kapjunk. A talajmintákat peszticidekkel kezeltük úgy, hogy 1 g talaj 100 µg aktív hatóanyagot tartalmazzon. A talajminták 1-1 g-jához 30 ml-t adtunk a következő oldószerekből, majd 16 órás extrakció következett (KS-15 típusú horizontális rázóasztalon, Edmund Büchler GmbH., Hechingen, Németország). Extrahálószerként kloroformot, 80:20 % metanol:víz elegyet, nátrium-acetát – ecetsav puffert (pH=5,6), kalcium-klorid-oldatot (0,1 M) és 5 %-os huminsav-oldatot (SERA huminsavkoncentrátum) használtunk. A kloroformmal és metanollal extrahált mintákat centrifugáltuk (6000 rpm, 10 perc, Hettich 201, EBA 21, Tuttlingen, Németország), szűrőpapíron átszűrtük, végül az oldatokat rotációs vákuum bepárló készüléken (Laborota 1040, Heidolph, Schwabach, Németország) pároltuk be. A vizes fázisú oldatok peszticidtartalmát kloroformmal extraháltuk (3*10 ml) melyet, ezt követően szintén bepároltunk. A bepárolt mintákat 2*500 µl kloroformban oldottuk vissza, melyekből mennyiségi meghatározásuk a simazin, az acetoklór, a diuron és a klórpirifosz esetében GC-MS-technikával, a karbendazim esetében pedig HPLC-MS készülékkel történt.

Peszticiddel különböző mértékben szennyezett talajokon a „100 szem búza” kísérlet módszere szerint 21 napig nevelt búza valamint kukorica növények gyökere és talaj feletti része által tárolt peszticid mennyiségét határoztuk meg. A kísérletbe a simazin, az acetoklór és a pirimicarb növényvédő szereket vontuk be. A „100 szem búza” kísérlet alapja, hogy ültetőedényenként 100 darab előre kicsíráztatott búzaszemet ültetnek különböző módon kezelt talajokba, és a 21. napot követően búzanövényt fejlődött egyedek száma adja a százalékos túlélést.

Kísérletünk a következő minta elrendezésekkel jellemezhető:

1. minta: növény nélküli, sterilizált talaj, peszticidoldattal kezelve (kontroll 1., mikrobiológiai);

2. minta: növény nélküli, nem sterilizált talaj peszticidoldattal (20, 100, 200 ppm) kezelve (kontroll 2., környezeti hatások);

3-5 minta: 20, 100, 200 ppm-es koncentrációjú peszticidoldattal kezelt talaj, 100 db csíráztatott búzaszemmél beültetve, háromszoros ismétlésben

A kukorica esetében, az agrotechnológiai gyakorlatnak megfelelően, a búzánál alkalmazotthoz képest alacsonyabb koncentrációjú peszticidoldatokat alkalmaztunk: a talaj felületére 4, 8, 20, 100 ppm koncentrációjú növényvédő szert jutattunk ki. Kontrollként hasonlóan kezelt (sterilizált és nem sterilizált), de növénymentes talajt használtunk.

A csiperkegomba általi peszticid biofelvehetőséget modellező vizsgálatokat kereskedelmi forgalomban is kapható csiperkegomba komposzttal végeztük. Adott mennyiségű komposztra a takaróföldön keresztül a következő növényvédő szer kombinációkat juttattuk ki: 5-10-15 ml/m² Mirage + 10ml/m² Nomolt, illetve 5-10-15 ml/m² Sporgon + 10ml/m² Nomolt. Az egyes növényvédő szerek hatóanyagai a következők: Mirage (prokloráz), Nomolt (Teflubenzuron), Sporgon (prokloráz). A kijuttatott mennyiségű növényvédő szerek 0,5 ppm, 1,0 ppm és 1,5 ppm koncentrációjú aktív hatóanyagot jelentettek kísérleti edényenként. A mintákat az előírtak szerint, 25 °C-on tartottuk, folyamatosan öntöztük, majd a gombafonalak megjelenését követően 18 °C-os, megfelelő páratartalmat biztosító klímakamrába helyeztük.

A minták peszticidtartalmának meghatározásához az adott minta növényeit gyökérre és zöld részre választottuk szét, majd folyékony nitrogénes fagyasztást követően porítottuk azokat. 1-1 gramjukat kloroformmal extraháltuk, majd szűrést követően a minta növényvédő szer tartalmát GC-MS-sel határoztuk meg. A minta előkészítés során egy-egy mintából három párhuzamosat készítettünk elő, a növényvédő szerek mennyiségi meghatározása során pedig szintén három párhuzamos mérést végeztünk.

3.4. Biohosszáférhetőséget és biofelvehetőséget befolyásoló paraméterek vizsgálata

A talajok fémtartalmának meghatározását megelőzően a légszáraz talajmintákat hidrogén-peroxid és salétomsav jelenlétében CEM MARS 5 (IET Ltd, Illinois, U.S.A.) típusú mikrohullámú berendezéssel roncsoltuk. A fémtartalmat SpectrAA 50B (Mulgrave Virginia, Australia) atomabszorpciós spektrométerrel, lángatomizációs módszerrel határoztuk meg.

A talajok mikroflórájának tényleges hatását összetételükön kívül összes enzimaktivitásuk is meghatározza. Ezért meghatároztuk mindhárom talaj mikrobiológiai enzimaktivitását különböző állapotokban (sterilizált, légszáraz, négy napig nedvesen

inkubált) azon elv alapján, mely szerint a talajmintához adott 3,6-diacetil-fluoreszceinből a mintában/talajban levő enzimek hatására képződött fluoreszcein mennyisége egyenesen arányos a talajok mikrobiológiai enzimaktivitásával.^{234,235,236} A talajminták mikrobiológiai enzimaktivitását Adam²³⁷ alapján végeztük, kisebb módosításokkal: 1 g talajt 50 ml foszfát-pufferben (pH=7,6) kevertünk el, majd rázóasztalra (KS-15, Edmund Bühler GmbH, Germany) tettük és 30 percig horizontálisan kevertettük. Ezt követően 0,5 ml FDA (fluorescein-diacetát) törzsoldatot (2 mg/ml) adtunk hozzá és újra a rázóasztalra tettük, 60 percig kevertettük szobahőmérsékleten. Ennek a talajszuszpenzióknak 5 ml-éhez 5 ml acetont adtunk, mellyel blokkoltuk az enzimreakciót. Ezután a mintákat centrifugáltuk (6000 rpm, 15 perc, Hettich, EBA 21, Tuttlingen, Németország) és az oldat tiszta részéből (felülúszóból) a mintában levő fluoreszcein mennyiségét 490 nanométeren mértük fotometriásan (Hitachi U-2800 Spectrophotometer, Tampines Grande, Szingapúr). Külső kalibrációt alkalmazva határoztuk meg a minták fluoeszceintartalmát.

A peszticideket a talajmintákra vizes oldatukban juttattuk kis (a metanolos oldat a mikrobák pusztulását, a talaj sterilizálását okozta volna), de a minta előkészítési eljárás további lépései megegyeztek a hozzáférhető mennyiség meghatározása esetében alkalmazottakkal. A mikrobiológiai enzimaktivitásnak a peszticidek hozzáférhető mennyiségére gyakorolt hatását: simazin, acetoklór és diuron esetében vizsgáltunk. A méréseket három párhuzamos sorozatban, kontroll alkalmazásával, három ismétlésben végeztük.

A talajok humusztartalmának változtatását az 5. táblázatban ismertetett módon, tőzeg granulátum hozzáadásával végeztük, majd a magyar szabvány (MSZ 14043-10:1982) szerinti módszerrel határoztuk meg a talajok eredeti és a humuszkészítménnyel megnövelt szervesanyag-tartalmát. Három peszticid esetében vizsgáltuk a talajok humusztartalmának hatását a hozzáférhető mennyiségre, amelyek a következők: simazin, acetoklór, diuron. A peszticidek talajra való kijuttatása, az alkalmazott extrahálószeres és egyéb minta előkészítési eljárások a hozzáférhető mennyiség megállapításánál leírtakkal megegyező módon történtek.

A talajok pH-értékének növelését nátrium-hidrogén-karbonáttal, csökkentését pedig perklórsav-oldattal (0,1 M) hajtottuk végre a 6. táblázatban ismertetett módon, majd MSZ-08-0206-2:1978 szerint határoztuk meg a talajminták pH-értékét. Az egyes talajokat 10-20 ml desztillált víz hozzáadás után homogenizáltuk, majd a víz eltávolítását követően a további minta előkészítési eljárások megegyeztek a hozzáférhető mennyiség meghatározása esetében alkalmazottakkal.

5. táblázat: A vizsgált talajok szervesanyag-tartalmának beállítása

Minta	$m_{\text{talaj}} \text{ (g)}$	$m_{\text{tözege}} \text{ (g)}$	A vizsgált talajok szervesanyag-tartalma		
			Barna erdőtálaj	Homok talaj	Öntés talaj
Kontroll	10,0	-	2,1	0,5	3,2
1.minta	9,8	0,2	2,8	0,7	4,8
2.minta	9,5	0,5	4,5	0,9	6,2
3.minta	9,0	1,0	5,9	1,2	7,1

6. táblázat: A vizsgált talajok pH-értékének beállítása

Minta	A vizsgált talajok pH-értéke					
	10 g talajhoz adott sav- és lúgmennyiségek	Barna erdő- talaj	10 g talajhoz adott sav- és lúgmennyiségek	Homok talaj	10 g talajhoz adott sav- és lúgmennyiségek	Öntés talaj
1.minta	0,1 g NaHCO ₃	7,66	3,0 g NaHCO ₃	7,71	0,1 g NaHCO ₃	8,70
2.minta	0,5 g NaHCO ₃	7,03	1,0 g NaHCO ₃	7,32	0,5 g NaHCO ₃	8,62
Kontroll	-	6,60	-	6,53	-	8,18
3.minta	1 ml HClO ₄	5,91	1 ml HClO ₄	6,07	1 ml HClO ₄	7,44
4.minta	3 ml HClO ₄	5,52	3 ml HClO ₄	5,51	1 ml HClO ₄	7,02

IV. Eredmények

1. A peszticidek fotodegradációja

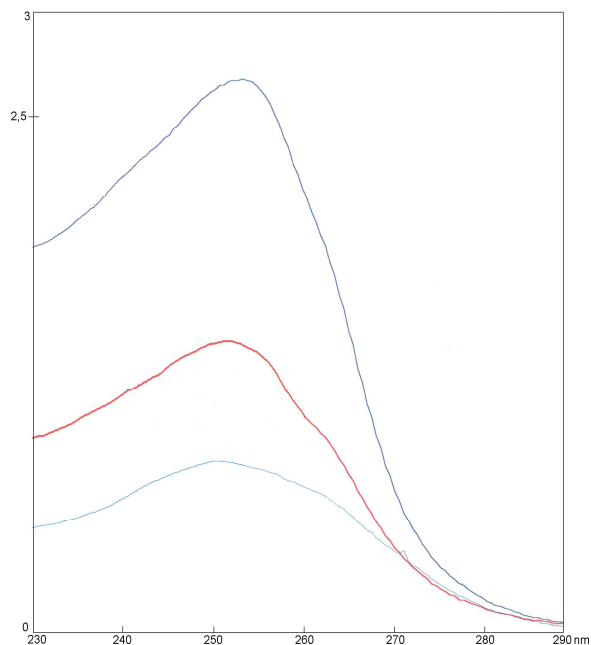
1.1. UV spektrofotometriás vizsgálatok

A fotometriás vizsgálatok alapját képezi, hogy a vegyületek nagy része az UV és látható tartomány hullámhosszait képes elnyelni. A különböző alapvegyületek egyedi szerkezetükre jellemzően sajátos abszorbanciával bírnak, azaz a spektrum egy adott hullámhossztartományában van fényelnyelésük. A Lambert-Beer összefüggés alapján az oldatok abszorbanciája arányos a koncentrációval, így azon vegyületek oldatainak koncentrációja meghatározható, mely vegyületek egy jól meghatározott tartományban fényelnyelést mutatnak.

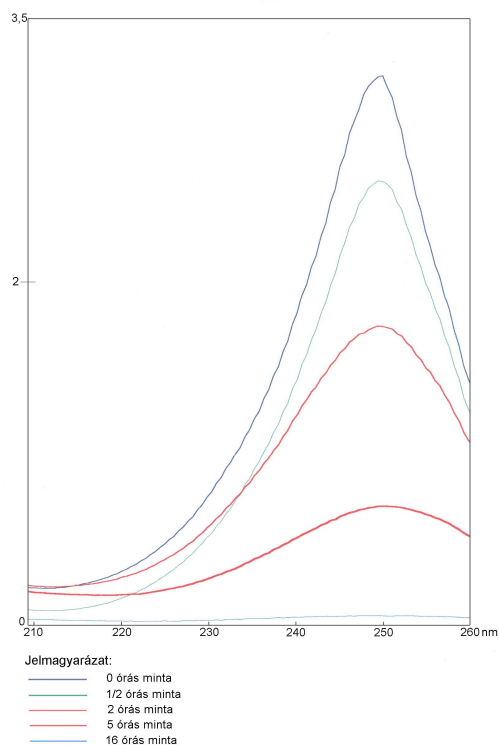
Ahhoz, hogy a fotodegradációs vizsgálatok során az UV-sugárzásnak kitett peszticidoldatok koncentráció-változását a besugárzás ideje alatt nyomon tudjuk követni, azaz megállapíthassuk, hogy a besugárzás hatására a fényérzékeny alapvegyület mennyisége milyen mértékben csökken, a besugárzás megkezdése előtt felvettük az egyes peszticidoldatok spektrumát. A spektrumok felvételekor a minták abszorbanciáját 200- 300 nanométeres tartományban vizsgáltuk, mert fényelnyelésük maximuma itt található. A besugárzás során 60 percenként vettünk mintát az oldatokból, melyek spektrumát felvéve és a besugárzást megelőzően felvett UV-látható spektrummal összevetve, mértük a besugárzás során fellépő koncentrációváltozást. A besugárzási idő előrehaladtával csökkent az alapvegyület abszorbanciája, tehát a koncentrációja is, ami az oldatban jelen levő peszticid degradációjára utal (6-8. ábra). Ez az analitikai eljárás azonban nem nyújt információt a bomlás során keletkező vegyületekről.

A meghatározott időközökben vett minták fotometriás vizsgálatával nem csak a fotobomlás lejátszódásának tényét tudtuk meghatározni, hanem azt is, hogy meddig tart a degradáció folyamata, tehát mennyi idejű besugárzás szükséges az alapvegyület lebontásához.

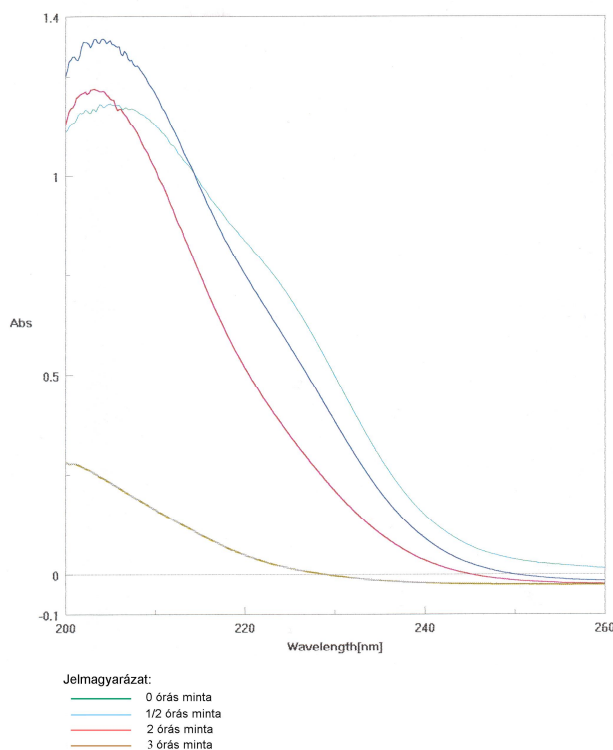
A degradáció mértékének szempontjából a spektrofotometriás vizsgálatok eredményei összhangban vannak a későbbiekben bemutatásra kerülő vékonyréteg kromatográfiás eredményekkel.



6. ábra: A simazin különböző besugárzási idő után felvett UV spektrumai (oldószer: butanol, koncentráció: 200 mg/l, oldat hőmérséklete a besugárzás során: 40 °C) (besugárzási idő: ---0 h; ---1/2 h; --- 12 h).



7. ábra: A klórpírifosz különböző besugárzási idő után felvett UV spektrumai (oldószer: butanol, koncentráció: 200 mg/l, oldat hőmérséklete a besugárzás során: 40 °C) (besugárzási idő: ---0 h; ---1/2 h; --- 2 h; --- 5 h; --- 16 h).



8. ábra: Az EPTC különböző besugárzási idő után felvett UV spektrumai (oldószer: butanol, koncentráció: 200 mg/l, oldat hőmérséklete a besugárzás során: 40 °C (besugárzási idő: ---- 0 h; ---- 1/2 h; ---- 2 h; ---- 3 h).

1.2. A bomlástermékek azonosítása: GC-MS, HPLC-MS vizsgálatok

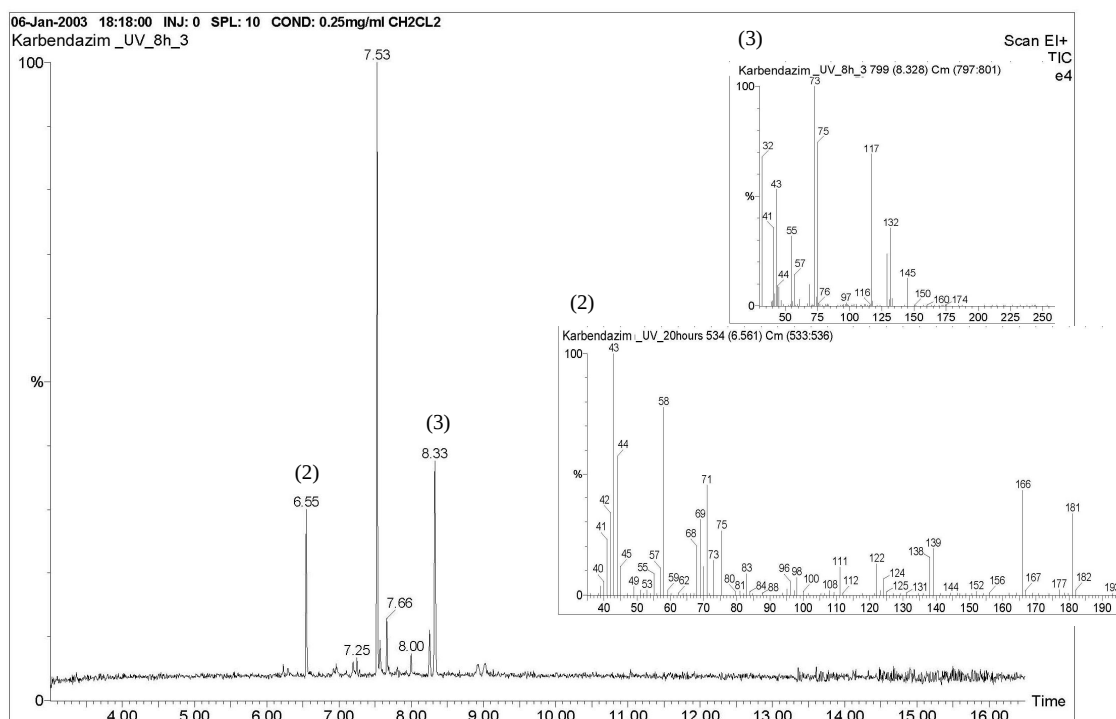
A fotolitikus degradációnak kitett oldatokból rendszeresen vételezett minták kromatográfiás vizsgálata a degradációs termékek pontos számáról és adott besugárzási időben egymáshoz viszonyított arányukról valamint a degradáció következtében való továbbalakulásukról szolgált információval.

A bomlás során keletkező intermediereket az alapvegyület MS spektruma és az adatbázisokban szereplő tömegspektrumok alapján azonosítottuk, illetve a degradáció során keletkező termékek megjelenésének, továbbalakulásának ideje alapján a degradációs útvonalakat feltártuk. Az alábbiakban az egyes peszticidekre vonatkozó vizsgálatok eredményeit külön-külön tárgyaljuk.

1.3. A vizsgált peszticidek fotodegradációjának mechanizmusa

1.3.1. Karbendazim fotolitikus bomlása

A karbendazim (1) besugárzása során vett mintákból az alapvegyületen kívül 6 terméket detektáltunk a HPLC-MS vizsgálatok során. A 9. ábrán a 8 órányi besugárzást követően vett minta kromatogramja és a két fő degradációs termék tömegspektruma kerül bemutatásra. A vizsgálatok során azonosított valamennyi bomlástermék nevét, retenciós idejét, molekulatömegét a 7. táblázatban tüntettük fel.



9. ábra: A karbendazim HPLC-kromatogramja 8 órás UV-besugárzását követően és a főbb termékek tömegspektruma.

7. táblázat: A karbendazim bomlásakor keletkező termékek molekulatömege és retenciós ideje.

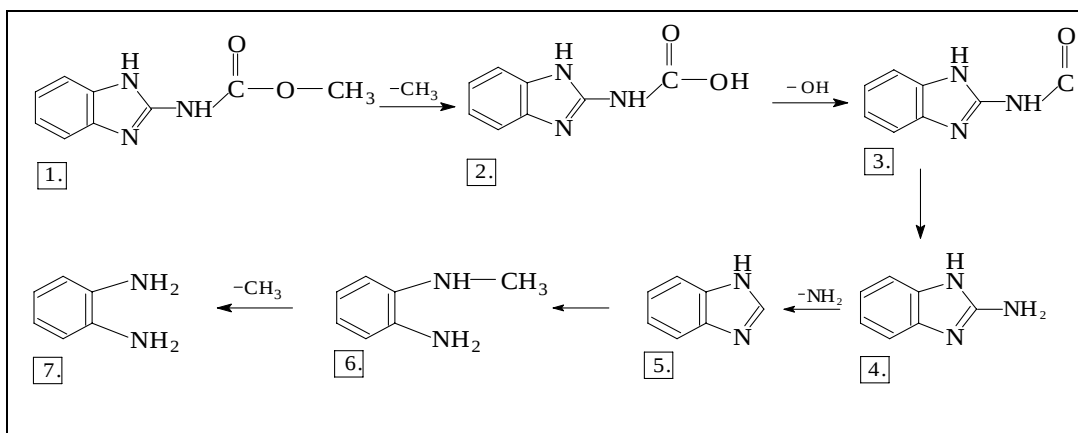
Vegyület neve	Molekulatömeg (g/mol)	Retenciós idő (min)
1. metil-N-benzimidazol-2-ilkarbamát	191	7,53
2. 2- benzimidazol-karbaminsav	177	6,56
3. 2-benzimidazol-ilkarbamát	161	8,33
4. 2-amino-benzimidazol	133	8,28
5. benzimidazol	118	7,66
6. 2-metil-amino-anilin	122	8,01
7. 1,2-diamino-benzol	108	7,25

A besugárzás kezdeti szakaszában (0-2 óra) vett mintákban az alapvegyület mennyiségének csökkenésén túlmenően a bomlástermékek megjelenését is detektálni tudtuk. UV-fotonok hatására aránylag hamar végbemegy az első degradációs lépés: egy metil csoport lehasadásával **2- benzimidazol-karbaminsav** (2) keletkezik. Ez a köztitermék igen csekély stabilitású, a két órányi UV-besugárzást követően vett mintákból a HPLC-MS vizsgálatok már nem igazolták a 2- benzimidazol-karbaminsav jelenlétét. A besugárzás következtében egy átmeneti köztiterméken (3) keresztül **2-amino-benzimidazollá** (4) alakult tovább. Ez a degradációs termék az irodalmi adatok szerint megtalálható a hosszú ideig karbendazimmal kezelt növényekben is,¹⁰⁹ tehát biológiai bomlás következtében is kialakulhat. Szintén ezt a degradációs terméket kapták a karbendazim 254 nanométeren való fototranszformációját tanulmányozó kutatók is, melynek keletkezése a fotohidrolízis mechanizmussal magyarázható.¹¹³

A 2-amino-benzimidazol, mint bomlási köztitermék már stabilabb, mivel csupán több órányi folyamatos fotolízis hatására degradálódik **benzimidazollá** (5). A köztitermékek közül ez a leginkább ellenálló a fénnel szemben, ugyanis 6 óra besugárzás volt szükséges ahhoz, hogy ezen köztitermék mennyiségének csökkenését figyelhessük meg a kromatogramokon. Az ezt követően jelentkező, feltételezhetően az imidazolgyűrű felnyílásával keletkező köztitermék a **2-metil-amino-anilin** (6). A besugárzás utolsó szakaszában (10-12 óra) vett mintákból detektált termék az **1,2-diamino-benzol** (7) az előbbi vegyület N-metil kötésének felszakadása során keletkezhet. Ez a bomlástermék egyben a bomlás végtermékének is tekinthető, mivel a további besugárzást követően analizált mintákban új vegyület nem jelent meg a kromatogramokon.

Mivel minden egyes degradációs termék csak egy, jól meghatározott terméké alakul át, melyek egymásból eredeztethetők (10. ábra), megállapítható, hogy a karbendazim bomlása során nem jelennek meg alternatív reakcióutak.

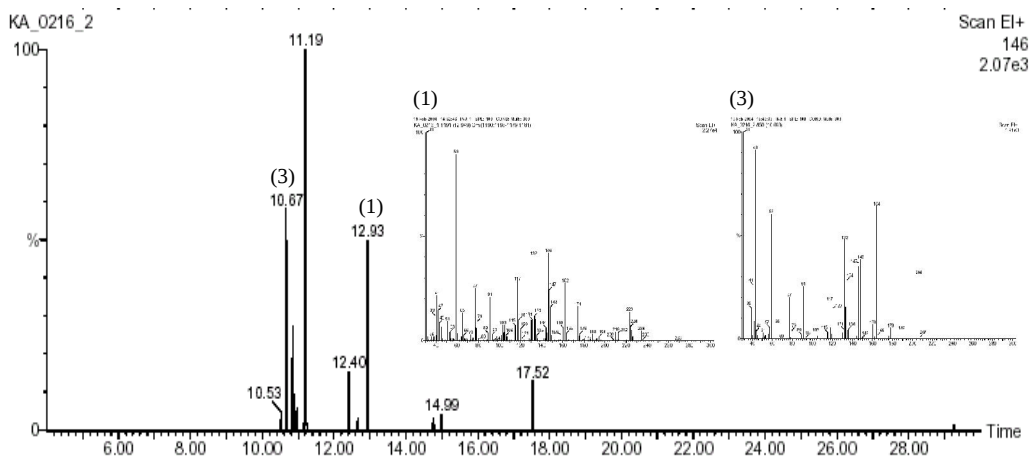
A vizsgálataink során nem azonosítottuk a korábban más kutatók által detektált vegyületek közül a következőket: karbometoxi-guanidin, diguanidin, dimetiloxalát, 2-benzimidazol-cianát, benzol, illetve a 117 és 159 m/z-vel rendelkező termékek keletkezését sem támasztjuk alá.²⁵⁷



10. ábra: Karbendazim fotodegradációjának sémája

1.3.2. Acetoklór fotolitikus bomlása

Az acetoklór fotodegradációjának vizsgálatokor a besugárzás közben vett minták GC-MS analízise során összesen hét olyan vegyületet azonosítottunk, ami az acetoklór bomlásából származhat. A besugárzás első szakaszában vett mintákban ebből a hét termékből hatot detektáltunk. Az acetoklór 3 órás besugárzását követően kapott termékeinek kromatogramját és a főbb termékek tömegspektrumait a 11. ábra mutatja, míg a detektált termékek retenciós idejét és molekulatömegét a 8. táblázat összesíti.



11. ábra: Az acetoklór 3 órás besugárzását követően kapott termékeinek gázkromatogramja és a főbb termékek tömegspektruma.

8. táblázat: Az acetoklór bomlásakor keletkező termékek molekulatömege és retenciós ideje.

Vegyület neve	Molekulatömeg (g/mol)	Retenciós idő (min)
1. 2-klór-N-(etoximetil)-N-(2-etil-6-metilfenil)acetamid	269,5	12,95
2. 2-klór-N-hidroximetil- N-(2-etil-6-metilfenil)acetamid	241,5	17,54
3. N-hidroximetil-N-metil-N-(2-etil-6-metilfenil)acetamid	207,0	10,67
4. N-metil-N-(2-etil-6-metilfenil)acetamid	191,0	11,19
5. N-metil-N-(2-etil-6-metilfenil)formamid	176,0	10,47
6. 2-etil-6-metil-N-metil-anilin	149,0	12,41
7. 2-etil-6-metil-anilin	135,0	10,53
8. 3-etil-toluol (1-etil-3-metil benzol)	120,0	14,99

A vizsgálat során detektált termékek szerkezetének meghatározását követően a degradáció folyamatának, a keletkezett termékek létrejöttének lépéseit tártuk fel. A fotodegradáció kezdetén, az egy óra UV- besugárzást követően vett mintából azonosított termék a **2-klór-N-hidroximetil-N-(2-etil-6-metilfenil)acetamid** (2), mely az N-etoximetil csoport éterkötésének felszakadásával jöhetett létre. Ugyanezen mintából **N-hidroximetil-N-(2-etil-6-metilfenil)acetamidot** (3) detektáltunk, ami az előbbi termékből a klóratom leszakadásával keletkezhetett. Valószínűsíthető, hogy további besugárzás hatására hidroxil csoport távozik, mivel **N-metil-N-(2-etil-6-metilfenil)acetamidot** (4) azonosítottunk a reakcióelegyből. A bomlás során detektálunk továbbá **N-metil-N-(2-etil-6-metil)- anilint** (6) is, mely létrejöhet az N-metil-N-(2-etil-6-metilfenil)acetamidból az acil csoport leválásával, vagy akár közvetlenül az alapvegyületből is az etoxi- illetve a klóracil csoportok disszociációjával, illetve **N-metil-N-(2-etil-6-metilfenil)formamidon** (5) keresztül is.

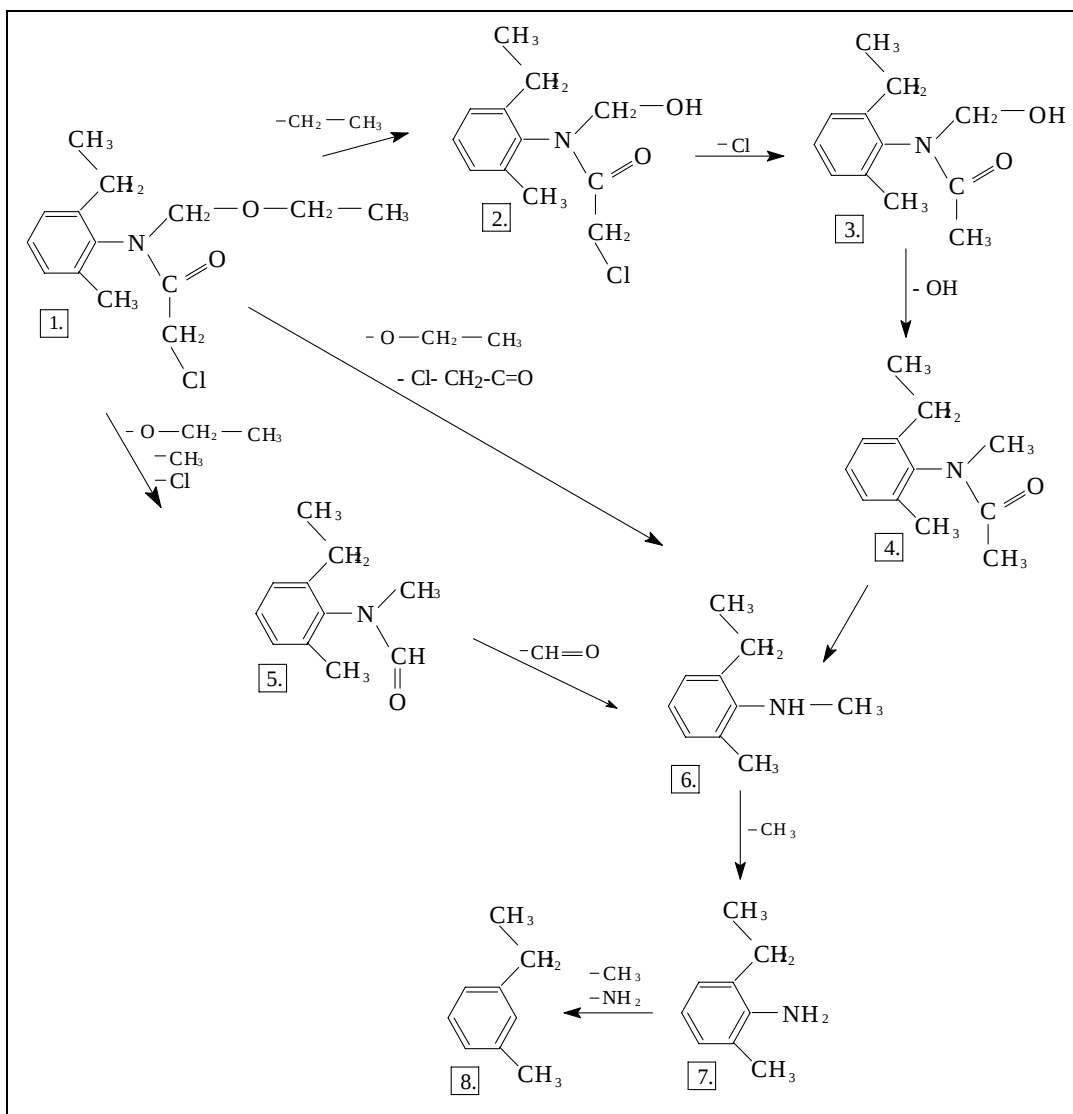
Mivel a fenti közttermékek jelenlétét igazolták a tömegspektrumok a degradáció kezdeti szakaszában, az acetoklór fotodegradációjának feltételezett folyamata a 12. ábrán bemutatásra kerülő útvonal szerint játszódhat le. A közttermékek egy mintából való együttes detektálása, a termékek egyidejű jelenléte, illetve egymásból való átalakulásuk alapján a bomlás kezdeti szakaszában (0-3 óra) három bomlási útvonal vázolható fel.

Eredményeinkkel ellentétben a Coleman és munkatársai által feltételezett biodegradációs folyamat alapján a biológiai bomlás az N-etoximetil csoport leszakadásával kezdődik, és így a degradáció első lényeges közterméke a **CMEPA** (2-klór-N-(2-metil-6-etilfenil)-acetamid).⁴⁹ Ettől eltérően mi a deklórozást és az éterkötés szakadását tapasztaltuk a fotokémiai reakció során.

A besugárzás során a 8 órás mintából két újabb terméket azonosítottunk, mely a besugárzás korábbi szakaszában csak csekély mértékben volt jelen. Ez a két termék a **2-etil-6-metil-anilin** (7) és a **1-etil-3-metil benzol** (8), melyek közül az előbbi létrejöhet a leginkább labilis N-metil kötés megszűnésével. Mivel további UV- besugárzás hatására nem keletkezett újabb termék, csupán a korábban is detektált termékek aránya változik a 2-etil-6-metil-anilin (7) és az 1-etil-3-metil benzol (8) javára a besugárzási idő előrehaladtával.²⁵⁷ Ebben az esetben az 1-etil-3-metil benzol (8) tekinthető a bomlás végtermékének (Mária Welther eredményeivel összhangban⁵⁷).

A 2-etil-6-metil-anilint (7) az acetoklór májmikroszómákon való biodegradációjának vizsgálata során,⁴⁹ valamint felszíni vizekben való fotodegradációjának vizsgálatakor N,N-dietilanilin, 4,8-dimetil-2-oxo-1,2,3,4-tetrahidrokinolin mellett is azonosították.⁶⁵ Más vizsgálatok szerint az acetoklór biodegradációjakor dialkilbenzokinon-imin is képződhet, mely genotoxikus az emberi limfocitákra.⁵³ Talajból és talajvízből kimutatott acetoklór metabolitokat (oxánsav, szulfonsav, etánszulfonsav, ESA)²²⁸ valamint hidrox-acetoklór, hidroximetil-acetamid, indol-, és dimerszármazékokat vizsgálataink során nem kaptunk.⁵⁷

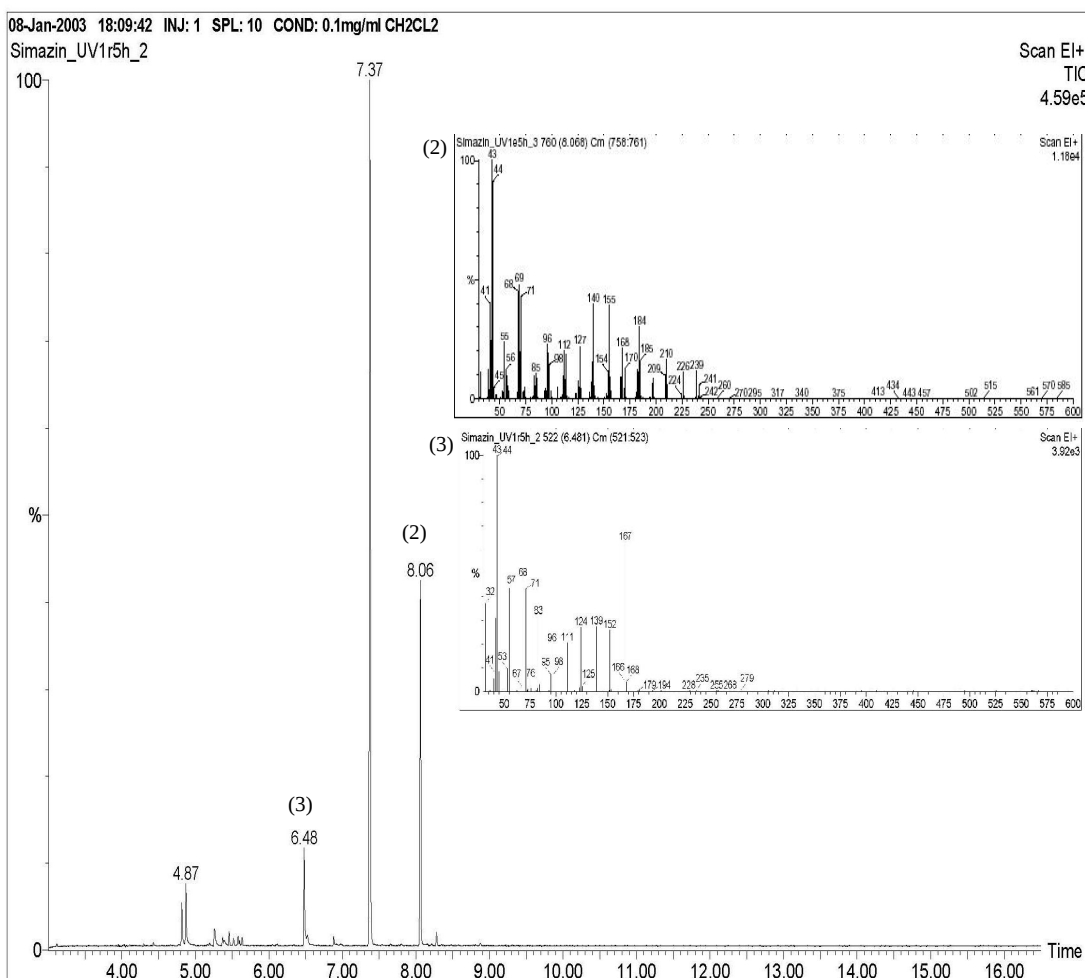
Az általunk azonosított termékeket a korábban más kutatók által azonosított acetoklór bomlástermékekkel összevetve a 2-etil-6-metil-anilin, az N-(2-etil-6-metil-fenil)-acetamid, valamint deklórozott és etoxi csoport leválásával képződött termékek tekinthetők közösnek. A vizsgálataink során azonosított fő degradációs termékek közül hármat az acetoklór biodegradációjára irányuló kutatások alkalmával, valamint egy, az acetoklór fotolitikus degradációját vizsgáló kutatás során is azonosítottak, azonban degradációs mechanizmus feltárására nem vállalkoztak. A további köztermékek azonosítása és az általunk felállított bomlási útvonal hozzájárul az acetoklór bomlási folyamatának pontos feltárásához.



12. ábra: Az acetoklór fotodegradációjának javasolt reakcióútja

1.3.3. Simazin fotolitikus bomlása

A simazin oldatának UV-kezelése során, az alapvegyületen kívül hat termék volt detektálható a meghatározott időközökben vételezett mintákból. A 13. ábrán bemutatásra kerül az 5 órás besugárzást követően vett minta kromatogramja, ahol az alapvegyületen kívül három bomlástermék jelenléte figyelhető meg, melyek közül kettő tömegspektrumát is feltüntettük. A mérések során detektált vegyületek tömegspektrumai alapján azonosított és az alapvegyület szerkezetéből levezethető termékek nevei, molekulatömegei és retenciós idejük a 9. táblázatban kerül bemutatásra.



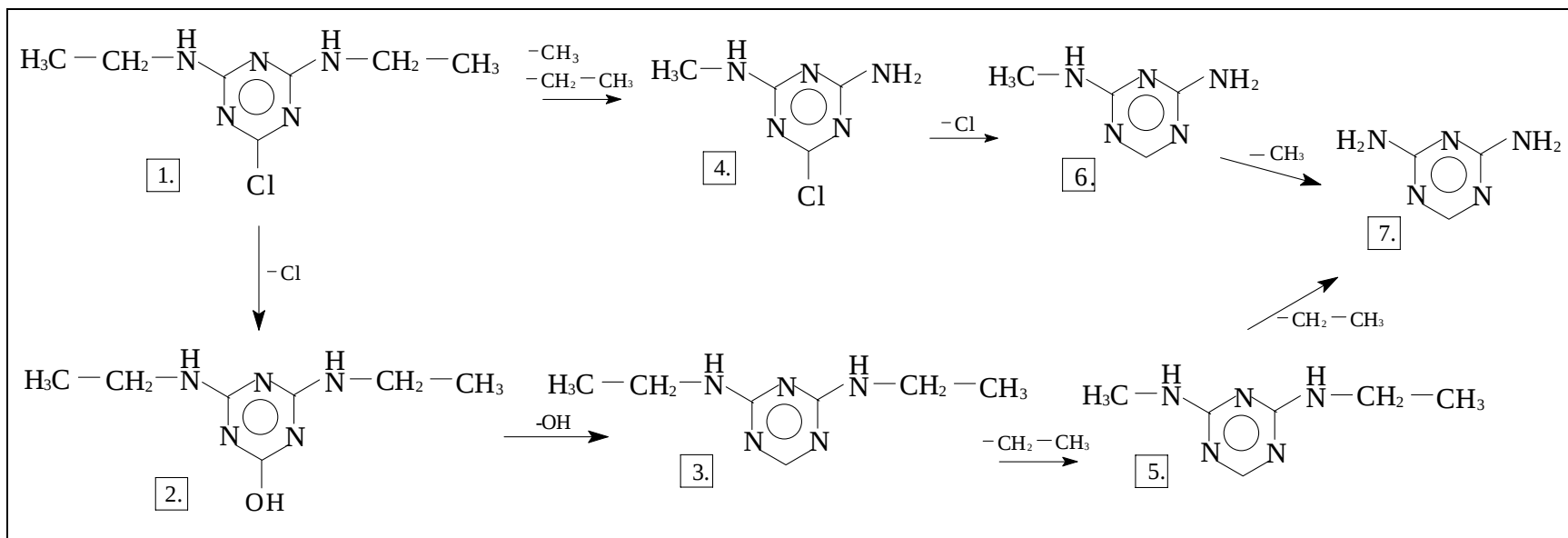
13. ábra: A Simazin másfél órás UV- besugárzását követően kapott minta gázkromatogramja és a két fő degradációs termék tömegspektruma

9. táblázat: A simazin bomlásakor keletkező termékek molekulatömege és retenciós ideje.

Vegyület neve	Molekulatömeg (g/mol)	Retenciós idő (min)
1. 2,6-di(etilamino)-4-kloro-1,3,5-triazin	201,7	7,37
2. 2,4-di(etilamino)-6-hidroxi-1,3,5-triazin	183,2	8,06
3. 2,4-di(etilamino)-1,3,5-triazin	167,2	6,48
4. 2-metilamino-4-amino-6-kloro-1,3,5-triazin	159,7	5,33
5. 2-etilamino-4-metilamino-1,3,5-triazin	139,2	3,77
6. 2-metilamino-4-amino-1,3,5-triazin	125,2	5,32
7. 2,4-diamino-1,3,5-triazin	111,2	4,91

A simazin (1.) fotodegradációjának első néhány órájában vett mintákból **2,4-di(etilamino)-6-hidroxi-1,3,5-triazin** (2.) és **2-metilamino-4-amino-6-kloro-1,3,5-triazin** (4.) volt azonosítható. Az előbbi termék az alapvegyület deklórozását követően történő hidroxilezéssel jöhet létre, az utóbbi pedig az alkil-oldalláncok módosulásával, etil- és metil-csoportok disszociációja révén, a klór-szubsztituens módosulása nélkül. A későbbi mintákban megjelenő **2-metilamino-4-amino-1,3,5-triazin** (6.) jelenléte azonban azt igazolja, hogy a deklórozás nem maradhat el, ugyanis az UV-kezelés hatására keletkező vegyület a 2-metilamino-4-amino-6-kloro-1,3,5-triazinból (4.) klórvesztéssel vezethető le. A későbbiekben azonosított **2,4-di(etilamino)-1,3,5-triazin** (3.) besugárzás hatására a hidroxi-triazinból (2.) keletkezhet a hidroxi-csoport disszociálásával (vagy lehasadásával). A fotodegradáció során vételezett további mintákból detektáltunk **2-etilamino-4-metilamino-1,3,5-triazint** (5.) és **2,4-diamino-1,3,5-triazint** (7.) is, melyek a 2,4-di(etilamino)-6-hidroxi-1,3,5-triazinból (2.) lépcsőzetes etilvesztéssel eredeztethetők. A **2,4-diamino-1,3,5-triazin** (7.) létrejöhet a **2-metilamino-4-amino-1,3,5-triazin** (6.) demetilezésével is. A további besugárzás nem eredményezett további termékeket, így a bomlás végtermékének a 2,4-diamino-1,3,5-triazin (7.) tekinthető. Mivel a különböző időpontokban vett minták kromatogramjain jelentkező termékek a degradáció megfelelő stádiumában egymás mellett is megfigyelhetők (10. ábra), egymásból nem levezethetők, így feltételezhető, hogy a simazin bomlása UV fotonok hatására két párhuzamos bomlási úton megy végbe (14. ábra). Az egyik útvonalon az alkil-csoportok válnak le, majd deklórozással és újabb demetilezéssel keletkezik a bomlás végterméke, a 2,4-diamino-1,3,5-triazin (7.). A másik, párhuzamos reakcióút első fázisában kialakult deklórozott köztitermék (2.) lépcsőzetes etilvesztésével, két lépcsőben, egy-egy N-etil kötés felszakadásával, végtermékként a korábbiakban már levezett útvonal végtermékével megegyező, 2,4-diamino-1,3,5-triazin (7.) jelenik meg.²⁵⁷

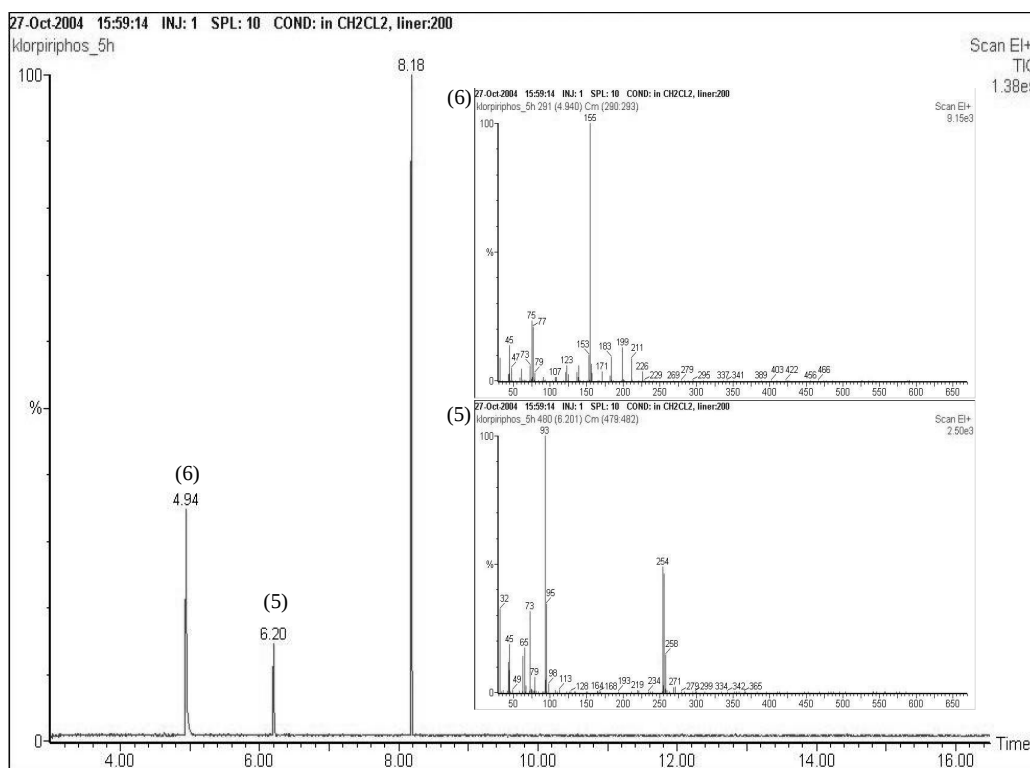
A vizsgálataink során detektált termékek összhangban állnak a korábbi kutatások során azonosított deklórozott, dezaminált, dezalkilizett és hidroxilezett termékekkel, azonban dimerek képződését nem tapasztaltuk. A simazin fotolitikus degradációjára irányuló eddigi kutatások a **degradáció tényét, valamint a degradáció során bekövetkező főbb lépéseket állapították meg**, illetve a degradációt befolyásoló tényezőket vizsgálták. A vizsgálataink során kapott **degradációs termékek azonosítása és a bomlási útvonal felállítása e tekintetben újszerű és a korábbiaknál szélesebb dimenziójú eredménynek számít.**



14. ábra: A simazin fotodegradációjának javasolt reakcióútja.

1.3.4. Klórpirifosz fotolitikus bomlása

A klórpirifosz besugárzása során, az alapvegyületen kívül 5 degradációs terméket detektáltunk. Az 5 órás besugárzást követően vett minta kromatogramja mutatja az alapvegyület mellett megjelent két terméket, valamint ezek tömegspektrumát (15. ábra). A GC-MS vizsgálatok során detektált és azonosított további termékeket a 10. táblázat összegzi.



15. ábra: A klórpirifosz 5 órás UV- besugárzását követően vett mintájának gázkromatogramja, valamint a két fő degradációs termék tömegspektruma

10. táblázat: A klórpírifosz bomláskor keletkezett azonosított termékek molekulatömege, retenciós ideje.

Vegyület neve	Molekulatömeg	Retenciós idő
	(g/mol)	(min)
1. O,O-dietil-O-(3,5,6-trikloro-2-piridil)-tiofoszfát	350,6	8,18
2. O-etil-O-(3,5,6-triklór-2-piridil)-tiofoszfát	323,0	5,86
3. O,O-dietil-O-(3,5-diklór-2-piridil)-tiofoszfát	316,5	5,71
4. O-etil-O-(3,5-diklór-2-piridil)-tiofoszfát	288,5	6,66
5. O-etil-O-(5-klór-2-piridil)-tiofoszfát	254,0	6,20
6. O-(5-klór-2-piridil)-tiofoszfát	225,5	4,94

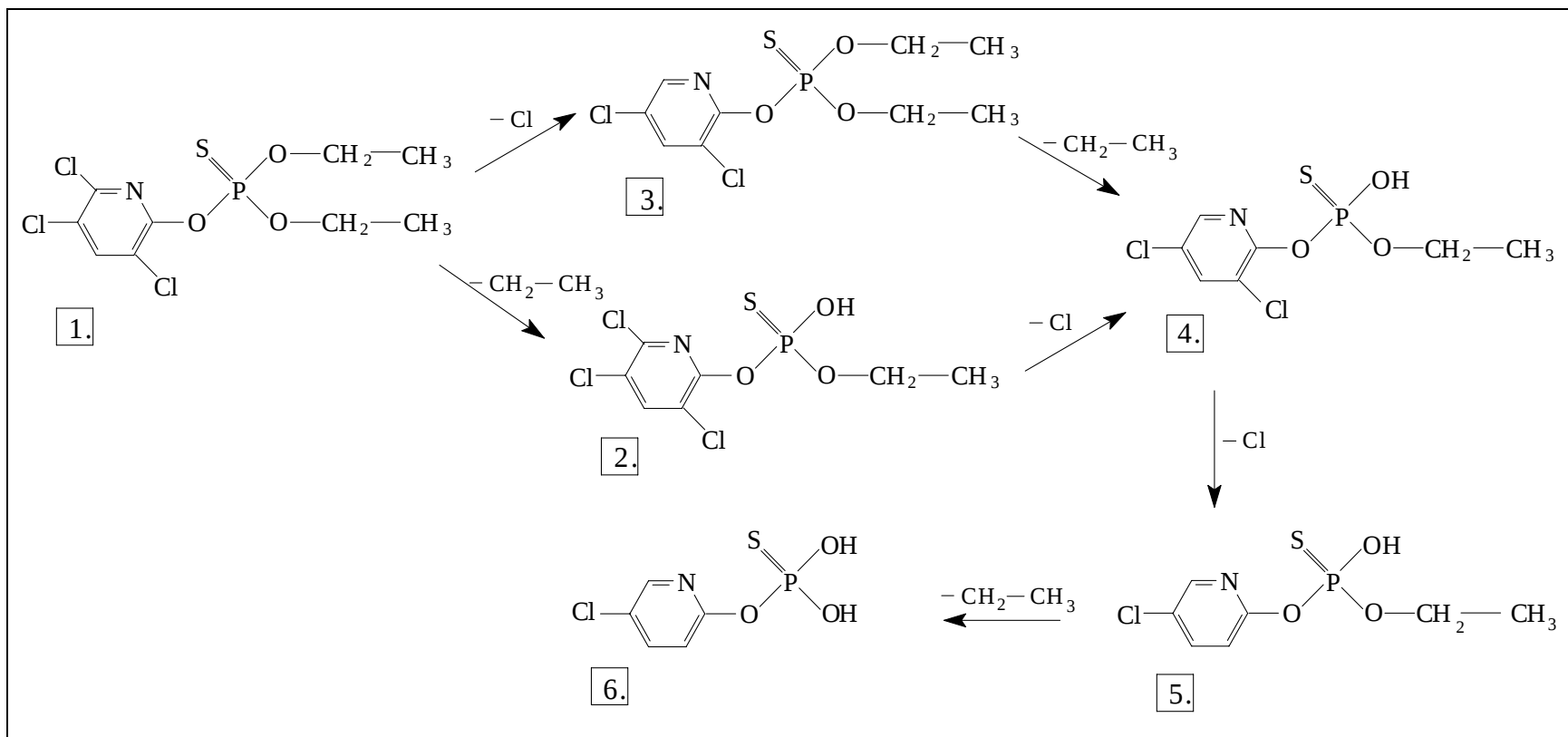
A klórpírifosz (1.) fotobomlásának vizsgálatakor a besugárzás első óráiban vett mintáiból **O-etil-O-(3,5,6-triklór-2-piridil)-tiofoszfátot** (2.) és **O,O-dietil-O-(3,5-diklór-2-piridil)-tiofoszfátot** (3.) azonosítottunk. UV-kezelés hatására a klórpírifosz alapvegyületének etil csoportjának disszociációja illetve dehalogénezése eredményezheti a fent említett termékeket, valamint ugyanezen lépések következtében jöhet létre további fotoimpulzusok hatására a későbbiekben detektált **O-etil-O-(3,5-diklór-2-piridil)-tiofoszfát** (4.) is. Az 5 órás besugárzást követően vett mintából vizsgálata alapján két új termék jelent meg a reakcióelegyen. Egyik az **O-etil-O-(5-klór-2-piridil)-tiofoszfát** (5.), mely az O-etil-O-(3,5-diklór-2-piridil)-tiofoszfátból (4.) egy klóratom leszakadásával keletkezhet, illetve az **O-(5-klór-2-piridil)-tiofoszfát** (6.), mely az O-etil-O-(5-klór-2-piridil)-tiofoszfátból (5.) etilvesztéssel jöhet létre.

Mivel a klórpírifosz degradációjának kezdeti lépéseként két eltérő, egymásból nem keletkező terméket eredményező folyamatot igazoltunk (**O-etil-O-(3,5,6-triklór-2-piridil)-tiofoszfát** (2.) és **O,O-dietil-O-(3,5-diklór-2-piridil)-tiofoszfát** (3.) azonosítása illetve együttes jelenléte a mintában), feltételezhető, hogy a klórpírifosz fotobomlása két úton valósulhat meg. Kezdődhet egy klóratom leválásával vagy egy etil csoport távozásával is, ennek megfelelően a kezdetben kapott két bomlástermék az **O,O-dietil-O-(3,5-diklór-2-piridil)-tiofoszfát** (3.), és az **O-etil-O-(3,5,6-triklór-2-piridil)-tiofoszfát** (2.) (15. ábra). További fotoimpulzusok hatására mindkettő **O-etil-O-(3,5-diklór-2-piridil)-tiofoszfáttá** (4.) alakul. A degradáció következő lépésében egy újabb klóratom válik le, és **O-etil-O-(5-klór-2-piridil)-tiofoszfátot** (5.) kapunk, majd a másik etil csoport leszakadása **O-(5-klór-2-piridil)-tiofoszfátot** (6.) eredményez. A degradáció során vett

mintákból újabb terméket nem detektáltunk, így az O-(5-klór-2-piridil)-tiofoszfátot (6.) tekinthetjük a bomlás végtermékének (16. ábra).

A klórpírifosz biológiai degradációja a mi vizsgálatainktól eltérő metabolitokat eredményezett: **3,5,6-trikloro-piridin-2-ol (TCP)**, **3,5,6-trikloro-2-metoxi-piridin (TMP)** keletkezését mutatták ki megfelelő mikrobák hatására,⁷³ míg emberi szervezetből **dietil-foszfátot (DEP)** és **dietil-tiofoszfátot (DETP)** detektáltak.⁸⁸ A döntő különbség a fotolitikus reakciók eredményeként kapott degradációs termékekhez viszonyítva az, hogy az enzimek képesek az észterkötés hasítására, míg az UV-fotonok erre nem voltak alkalmasak. Ez egy igen lényeges különbség a két lebomlási út között. A fotolitikus degradáció veszélyét fokozza, hogy a peszticidmaradványként megjelenő P-OH kötések a mi vizsgálataink által igazoltan toxikus jelleget kölcsönöznek a terméknek, míg ugyanez a TCP esetében nem áll fenn, itt toxikus hatást nem bizonyítottak.

Az eddigi vizsgálatok, melyek során azonosítottak klórpírifosz degradációs termékeket, főleg az alapvegyület biodegradációra irányultak. **Az általunk azonosított öt degradációs termék, valamint a megállapított degradációs útvonal új eredmény.**²⁵⁷



16. ábra: A klórpírifosz fotodegradációjának reakciósémája.

1.3.5. EPTC fotolitikus bomlása

Az EPTC (1.) fotolitikus bomlása során már a húsz perces besugárzást követően vett mintából kimutatható volt egy degradációs termék, melyet **N,N-dipropil-formamid**ként (2.) azonosítottunk. Ez a termék az alapvegyületből egy tioetil-csoport leválásával keletkezhet. Ezt követően **tripropilamint** (3.) detektáltunk a reakcióközegből, mely a besugárzás hatására az előbbi vegyület acil csoportjának disszociációjával jöhet létre. A bomlás következő szakaszában vett mintákban **dipropil-etil-amint** (5.) és **dipropil-amint** (4.) detektáltunk, melyek az előző köztitermék alkil csoportjainak degradációjával, metil- illetve etil csoportok leválásával alakulhatnak ki. A további besugárzás **N,N-dietil-amidot** (7.) eredményez, mely szintén demetilezési lépések eredménye. A GC-kromatogramok alapján a bomlás első szakaszában N,N-dipropil-formamid (2.) mellett **N,N-dietil-propionamid** (6.) is képződik, melyből a propionil csoport leválásával szintén eredeztethető az N,N-dietil-amid (7.).

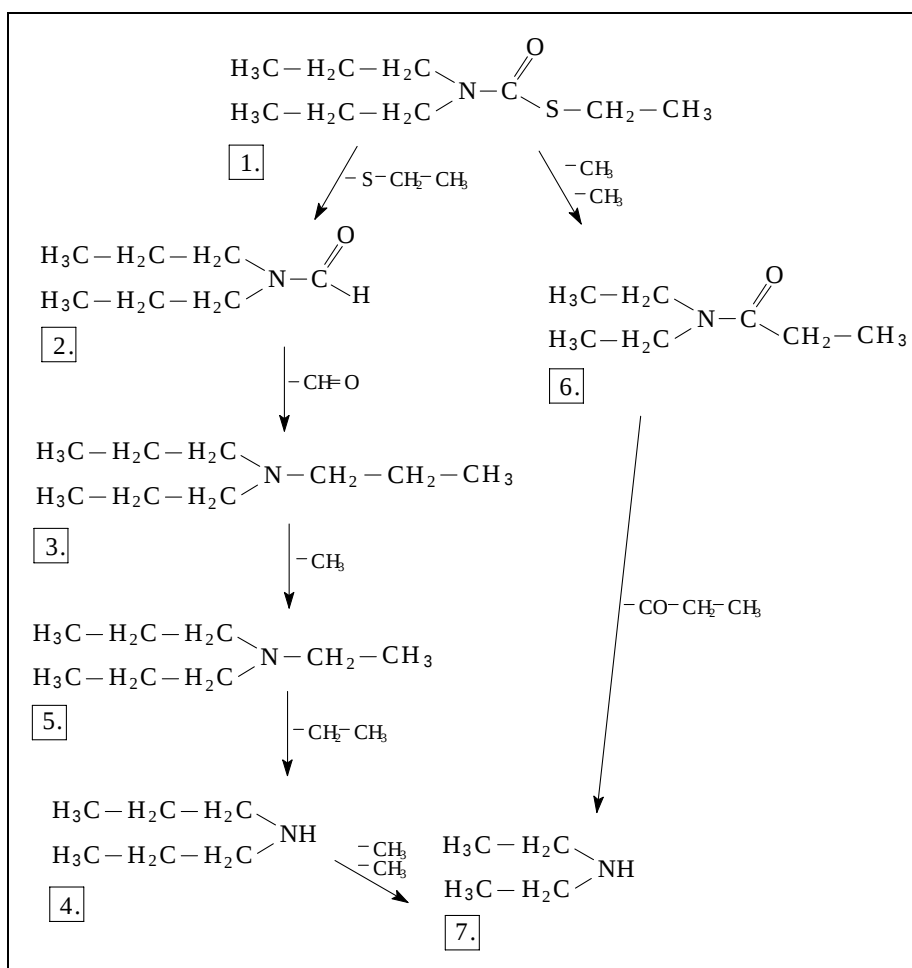
UV fotonok hatására a degradáció kezdetén két bomlási alternatíva valósulhat meg (17. ábra), mivel az N,N-dipropil-formamid (2.) és az N,N-dietil-propionamid (6.) egymás mellett mutatható ki a mintákból, egymásból azonban nem keletkezhetnek. A GC-kromatogramok alapján nagyobb mennyiségben az S-etil-csoport leválásával kapott köztitermék, az N,N-dipropil-formamid keletkezik (2.), melyből további fotolízis hatására az N-propil csoportok demetilezésével tripropilamin (3.) dipropil-amin (4.) dipropil-etil-amin (5.) köztitermékek keletkezésével kapjuk végtermékünket az N,N-dietil-amidot (7.). Az alapvegyületből kis mennyiségben az N-C kötés felhasadásával illetve egy etil csoport bekötődésével N,N-dietil-propionamid (6.) képződik (11. táblázat).

Az EPTC biológiai degradációjakor keletkező EPTC-szulfon és EPTC-szulfoxiddal szemben^{130,132} fotodegradációs vizsgálataink során mi a tio-etil valamint a propil csoportok változását igazoltuk. Az EPTC fotodegradációjára irányuló korábbi kutatások során azonosított köztitermékekkel analóg módon igazoltuk az S- és N-alkil csoportok leválását, azonban ketoformil és ketokarbonil származékok csak TiO₂ által katalizált fotodegradáció során keletkeznek.^{129,28}

Az EPTC vizsgálatával kapcsolatos eddigi kutatások eredményeihez képest a vizsgálataink során kapott köztitermékek azonosítása és az EPTC bomlási útvonalaának feltárása új kutatási eredménynek számít.²⁵⁶

11. táblázat: Az EPTC fotolitikus bomlásának közttermékei, molekulatömegük, valamint a gázkromatogramokról leolvasható retenciós idejük.

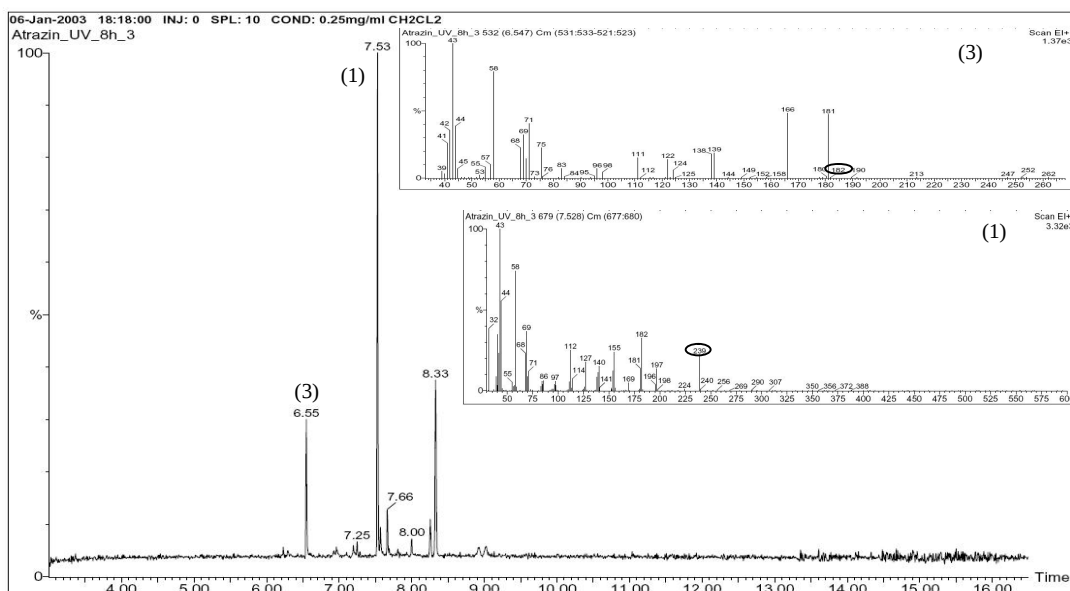
	Vegyület neve	Molekulatömeg (g/mol)	Retenciós idő (min)
1.	S-etil-dipropil-tiokarbamát	189	5,83
2.	N,N-dipropil-formamid	129	3,97
3.	tripropilamin	114	4,43
4.	dipropil-amin	101	5,60
5.	dipropil-etil-amin	85	5,33
6.	N,N-dietil-propionamid	129	3,46
7.	N,N-dietil-amin	73	8,91



17. ábra: Az EPTC fotodegradációjának reakciósémája.

1.3.6. Az atrazin fotolitikus bomlása

Az atrazin fotodegradációs vizsgálatai során, az alapvegyületen kívül 3 degradációs terméket detektáltunk. A 8 órás besugárzást követően vett minta kromatogramja mutatja az alapvegyület mellett megjelent degradációs termékeket, valamint az alapvegyület és ez egyik termék tömegspektrumát (18. ábra). A besugárzás további szakaszaiban vett minták GC-MS vizsgálatai során detektált termékeket a 12. táblázat összegzi.



18. ábra: Az atrazin 8 órás UV- besugárzását követően vett mintájának gázkromatogramja, valamint az alapvegyület és az egyik fő degradációs termék tömegspektruma.

Az atrazin (1.) fotodegradációjának vizsgálatakor 5 órányi besugárzást követően vett mintában a kimutatható új vegyület **2-hidroxi-4-(etilamino)-6-(izopropil)amino-1,3,5-triazin**ként (2.) volt azonosítható. Ez a hidroxi-triazin-származék az alapvegyület dehalogénezését követően keletkezhet. Ezt követően a 8 órás besugárzásnál vett mintából **2-hidroxi-4,6-(dietilamino)-1,3,5-triazin** (3.) és **2-hidroxi-4,6-diamin-1,3,5-triazin** (4.) detektáltunk (18. ábra). Ezen vegyületek a hidroxi-atrazin izopropil-csoportjának demetiezésével és az így kapott 2-hidroxi-4,6-(dietilamino)-1,3,5-triazin (3.) etil csoportjainak disszociációjával jöhetnek létre (20. ábra).²⁵⁶ Vizsgálataink során azonosított termékek retenciós idejét és molekulatömegét a 12. táblázat összesíti.

A szakirodalmi adatokkal összevetésben megállapítható, hogy az atrazin bomlásának fő lépései a deklórozás, hidroxilezés, illetve a metil és etil csoportok leválása.^{168,169,170,171} Gyűrűfelfnyílást, dimerizációt és dekarboxileződést nem tapasztaltunk vizsgálataink során.^{28,170} A korábbi vizsgálatokhoz képest még a 20 órás besugárzást követően vett mintákban sem találtunk cianuronsavat. Természetes körülmények között ez a vegyület nem nagy valószínűséggel keletkezik, azonban TiO₂-dal katalizált Na₂S₂O₈-tal történő degradációval előállítható.^{238,239}

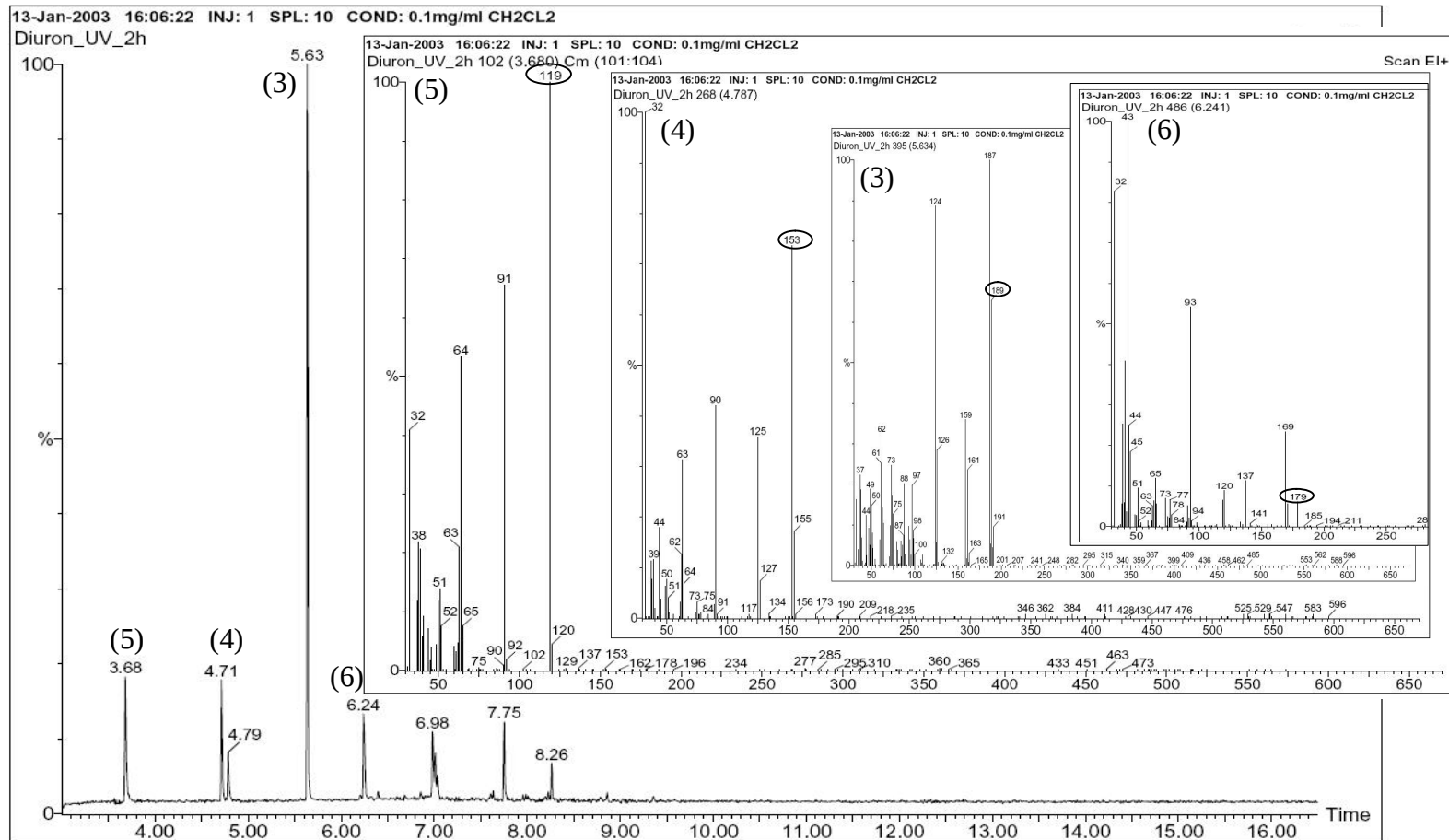
A szakirodalmi adatok alapján, az atrazin fotodegradációját feltáró eddigi vizsgálatok során azonosított termékek egy része csak erélyes, katalizátorral elősegített kísérleti körülmények között keletkezik. Ezen termékek jelenlétét nem igazoltuk vizsgálataink alkalmával. **Az általunk azonosított termékek és az atrazin bomlási útvonalának felvázolása, a természetes környezetben lejátszódó folyamatok feltárásához járul hozzá.**

12. táblázat: Az atrazin fotolitikus bomlásának közttermékei, molekulatömegük, valamint a gázkromatogramokról leolvasható retenciós idejük.

	Vegyület neve	Molekulatömeg (g/mol)	Retenciós idő (min)
1.	2-klór-4-etilamin-6-izopropilamino-S-triazin	216	7,53
2.	hidroxi-4-(etilamino)-6-(izopropil)amino-1,3,5-triazin	197	7,66
3.	2-hidroxi-4,6-(dietilamino)-1,3,5-triazin	182	6,55
4.	2-hidroxi-4,6-diamin-1,3,5-triazint	126	8,33

1.3.7. Diuron fotolitikus bomlása

A diuron oldatának besugárzásakor már a 2 órás besugárzás utáni mintából az alapvegyületen kívül 6 degradációs terméket detektáltunk. Ezt mutatja a 19. ábra, mely az említett minta kromatogramját és 4 degradációs termék tömegspektrumát tartalmazza. Ezen vegyületek retenciós ideje, molekulatömege és neve a 13. táblázatban kerül bemutatásra. Legnagyobb mennyiségben az **N-4,5-dikloro-fenil-izocianát** (3.) volt jelen, mely a diuronból az N,N-dimetil csoport lehasadása által jöhet létre. Detektáltunk továbbá **N-kloro-fenil-izocianátot** (4.), mely az előbbi termék UV-sugárzás hatására bekövetkező dehalogénezésével keletkezhet, akár a **benzol-izocianát** (5.). Ezen közttermékek mellett a mintában jelen volt még **N,N-dimetil-N'-fenilkarbamid** (2.), melyet az alapvegyület deklórozása eredményezhet.²⁵⁶



19. ábra: A diuron 2 órás UV- besugárzását követően vett mintájának gázkromatogramja, valamint a négy fő degradációs termék tömegspektruma.

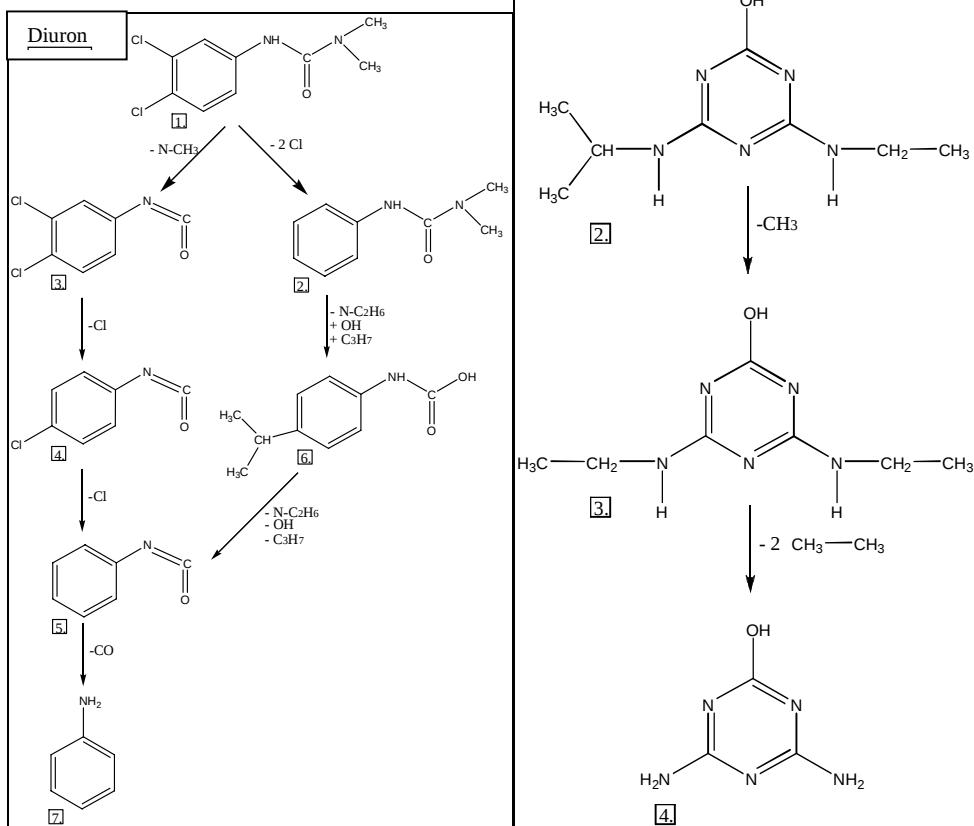
A szintén azonosításra kerülő **N-(4-izopropil-fenil)-formamid** (6.) az N,N-dimetil-N'-fenilkarbamid (2.) N,N-dimetil csoportjának leválásával és további átalakulásokkal képződhet. Ezt követően az izoproil-csoport leválásával szintén **benzol-izocianáttá** (5.) alakulhat (20. ábra). A besugárzás későbbi szakaszában vett mintákból anilint (7.) detektáltunk, mely az benzol-izocianát (5.) dekarboxilezésével jöhet létre. Mivel a későbbi mintavételezések során új termékek nem jelentek meg, ez utóbbi vegyület tekinthető a bomlás végtermékének.

A diuron Európai Bizottság (EC) által is egyik legveszélyesebbnek ítélt degradációs terméke a 3,4-diklóranilin a fotodegradációs vizsgálataink során nem keletkezett, valószínű, hogy csak biológiai lebontás során alakulhat ki.^{240,241} Durand¹⁶⁷ és Katsumata¹⁴² fotodegradációs vizsgálataik során 8 bomlásterméket detektáltak: (3-(4-klórfenil)-1,1-dimetilkarbamát), 3-(4-klór-3-hidroxifenil)-1,1-dimetilkarbamát, 3-(3-klór-4-hidroxifenil)-1,1-dimetilkarbamát, 3-(3-klórfenil)-1,1-dimetilkarbamát, 3-(3,4-diklórfenil)-1-metilkarbamát, 3-(3,4-diklórfenil)-1-formil-1-metilkarbamát, (3,4-diklórfenil)-karbamát, 3-(3,4-diklórfenil)-1-formilkarbamát), melyekkel átfedést nem tapasztaltunk.

Az **általunk azonosított hat termék** a diuron **fotodegradációja során bekövetkező** szerkezeti változások következtében keletkezik. Az így kapott eredményeink hozzájárulhatnak a diuron bomlásának alaposabb megértéséhez.

13. táblázat: A diuron fotolitikus bomlásának köztitermékei, molekulatömegük, valamint a gázkromatogramokról leolvasható retenciós idejük.

	Vegyület neve	Molekulatömeg (g/mol)	Retenciós idő (min)
1.	N-(3,4-diklórfenil)-N,N-dimetil-karbamid	233	7,75
2.	N,N-dimetil-N'-fenilkarbamid	164	6,98
3.	N-4,5-dikloro-fenil-izocianát	189	5,63
4.	N-kloro-fenil-izocianát	159	4,71
5.	benzol-izocianát	119	3,68
6.	N-(4-izopropil-fenil)-formamid	179	6,24
7.	anilin	93	8,27



20. ábra: A diuron és az atrazin fotodegradációjának javasolt reakcióútja.

1.4. A fotodegradáció mértéke

A besugárzás során vételezett minták gázkromatográfiás analízise a bomlástermékek azonosítása mellett lehetővé tette az alapvegyületek mennyiségének meghatározását, azaz a fotokatalizált degradáció pontos mértékének megállapítását is. A besugárzás során vett mintákból a GC-MS analízist követően az alapvegyületek csúcs alatti területeinek megállapításával és külső kalibráció felvételével állapítottuk meg a koncentrációjukat. Az alapvegyületek mennyiségének változásából számoltuk a peszticidek bomlásának százalékos mértékét valamennyi peszticid esetében.

A hét, egymástól szerkezetileg jelentősen különböző peszticid fotodegradációjának mértéke is nagyban eltér egymástól. A bomlások eltérő mértékét a 21. ábra szemlélteti. Valószínűsíthető, hogy kémiai szerkezetből adódó differenciák mutatkoznak meg az egyes kötések stabilitásában, és így a vegyületek fotoszenzibilitásában is. Az UV-fotonok minden esetben aránylag hamar degradációt váltanak ki, és az átalakulás mértéke az első órában átlagosan 10 %-os mértéket ér el, kivéve az **EPTC**-t. Itt ugyanis 40%-os a bomlás mértéke egy óra alatt, 3 órás besugárzást követően pedig a 90 %-ot is meghaladja. Összességében a fotodegradáció ebben az esetben fejeződött be leggyorsabban, 4 órás besugárzást követően már az alapvegyület nem volt jelen kimutatható mennyiségben.

Az **acetoklór** bomlása lassabban indul be (még 2 órás besugárzást követően is csak 10 %-os az átalakulás), azonban öt órás kezelés hatására jelentősebbé válik a degradáció, mely kilenc órán át folyamatos UV-megvilágítás után 80 %-os átalakulást eredményez. Ezt követően a fotobomlás utolsó fázisa rendkívül lassúvá válik, és csak 16 órás kezelés után volt kimutatási határ alatti az acetoklór koncentrációja.

A **karbendazim** teljes mértékű degradációja 13 óra alatt ment végbe, így az UV-fénnyel történő besugárzás időtartama alapján, a fotobomlás mértékét tekintve stabilitása az előző két vegyület között helyezkedik el. Ezen vegyület átalakulása volt a leglassabb a kezelés első és középső szakaszában, mivel még 11 órás besugárzás hatására is csak 40 %-os volt a fotobomlás mértéke. Ezt követően azonban két órányi további kezelés hatására a karbendazim jelentős része degradálódott.

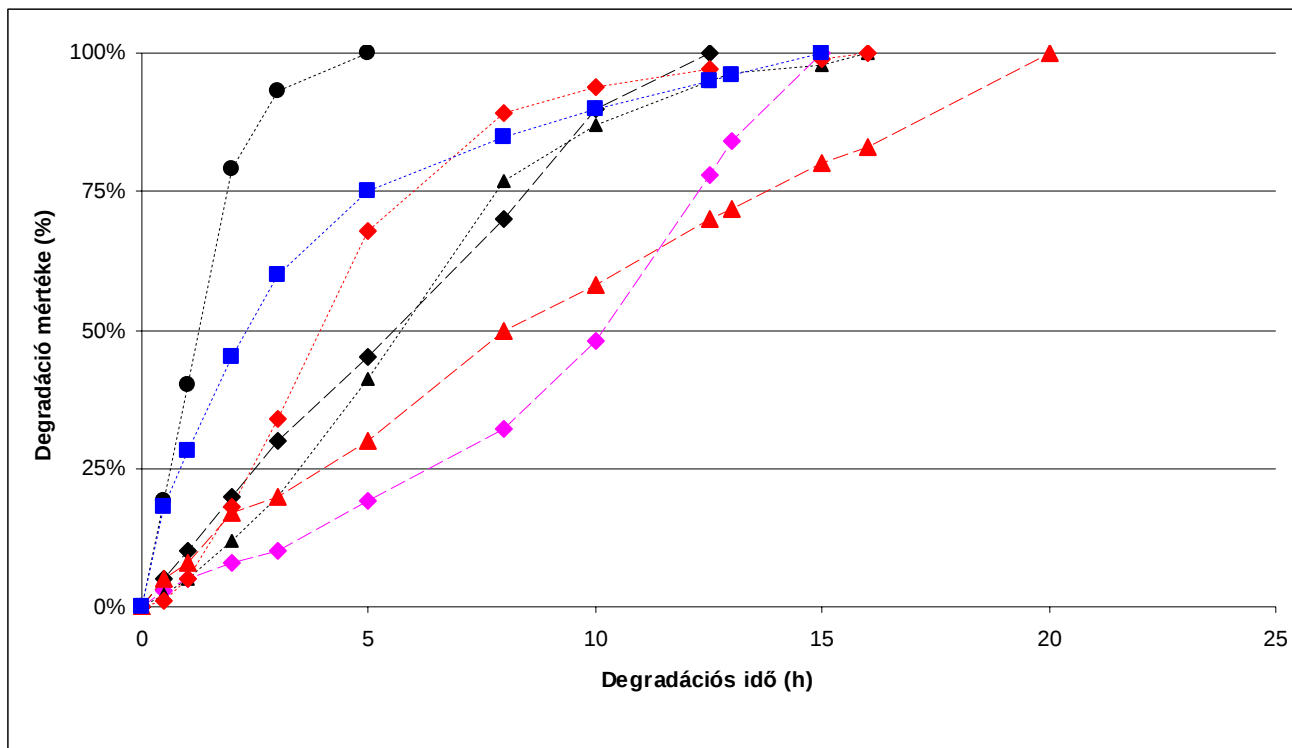
A **klórpirifosz** bomlása indul be a leglassabban, viszont két órás besugárzást követően megnő az átalakulás mértéke. A besugárzás tizenegyedik órájáig az idő függvényében lineárisan csökken a peszticid mennyisége, tehát a bomlás egyenletes. Az anyag 90 %-os bomlásához 10 órás besugárzásra volt szükség, mely a teljes mértékű degradációhoz

szükséges bomlási idő kétharmadát teszi ki. A kiindulási anyag további 10 %-a újabb 6 órás besugárzás hatására bomlik le.

A **diuron** degradációja UV-kezeléssel hamar kiváltható, már az első órát követően vett mintában is csak mintegy 50 %-a volt jelen az alapvegyületnek a kiindulási mennyiséghez képest. 5 órás besugárzás hatására már 75 %-os degradációt tapasztaltunk. Ezt követően a bomlás üteme mérséklődik, a fennmaradó 25 % lebontásához 10 órás besugárzásra volt szükség.

A kémiaiilag azonos csoportba (triazin) tartozó két peszticid fotodegradációjának mértéke különbözik egymástól. A fotobomlás a **simazin** és az **atrazin** esetében egyenletes, az alapvegyületek mennyisége közel lineárisan változik a besugárzási idővel. A teljes degradáció véghezviteléhez a simazin esetében 12 órányi besugárzásra volt szükség. Az atrazin esetében is hasonló tendenciát figyeltünk meg a bomlás során, különbség a teljes degradációt eredményező besugárzási időben mutatkozott meg: 20 órás besugárzásra volt szükség.

A fentiekből kitűnik, hogy a különböző szerkezetű anyagok fotodegradációjának mértékében nagy eltérés mutatkozik. Az egyes molekulák egyedi szerkezeti sajátosságainak, az egyes szubsztituensek jelenlétének nagy a szerepe lehet az egyes vegyületek fotolitikus stabilitásában.



21. ábra: A vizsgált peszticidek degradációjának mértéke a besugárzási idő függvényében

◆ Karbendazim ◆ Simazin ▲ Acetoklór ◆ Klórpiprifosz ● EPTC ▲ Atrazin ■ Diuron

1.5. A degradációs termékek toxicitásának elemzése mikrobiológiai vizsgálatokkal

A peszticidek bomlástermékeinek toxicitását felmérő mikrobiológiai vizsgálataink eredményeit, a hatóanyagokat tartalmazó korongok körül mért gátlási zónát, azaz az egyes mikrobák által mutatott érzékenységet a 14. és 15. táblázatban tüntettük fel.

A **karbendazim** talajban végbemenő biodegradációjában a baktériumoknak van kiemelkedő szerepe.²⁴² Bizonyos mikrobatenyészetek képesek néhány nap alatt teljes mértékben lebontani a karbendazimot. Mikrobiológiai vizsgálataink során az általunk vizsgált baktériumok közül a *Mycobacterium phlei* és a *Penicillium expansum* nem mutatott érzékenységet a kiindulási vegyülettel, és annak bomlástermékeivel szemben sem. Gyenge gátló hatást tapasztaltunk a 20 órás mintánál a *Pseudomonas fluorescens* és a *Bacillus subtilis* esetében (14. táblázat), melynek magyarázata egy antibakteriális, vagy bakteriosztatikus köztitermék kialakulása lehet. A vizsgált gombafajok közül a *Trichoderma harzianum* és a *Fusarium oxysporum* csökkenő intenzitású érzékenységet mutatott (ennek oka a peszticid toxicitásának a besugárzás idejének előrehaladtával való csökkenése lehet) (15. táblázat, I. sz. melléklet). Irodalmi adatok szerint más gombafajok (pl.: *Alternaria alternata*) is hozzájárulhatnak a karbendazim lebontásához.

Korábbi tanulmányok rámutattak arra, hogy az **acetoklór** biodegradációjában a mikrobiológiai lebontás szerepe jelentős.^{243,244} Modellvizsgálataink jelentősen árnyalják ezt a képet, mivel az általunk tanulmányozott három gyakori talajmikroba mindegyike az alapvegyülettel és a köztitermékekkel szemben is érzékenységet mutatott (14. táblázat). Mivel a mikrobák érzékenysége a minták besugárzási idejének előrehaladtával fokozódik, az acetoklór bomlása során az alapvegyülettől toxikusabb köztitermékek megjelenését lehet valószínűsíteni. Legérzékenyebbnek a *Mycobacterium phlei*-t találtuk a baktérium tesztfajok közül (16 órás mintával szemben mutatott érzékenység: 9,6 mm-es gátlási zóna). A talajgombák közül mindhárom növekedését gátolta a 10 és a 16 óráig besugárzott minta, ami arra enged következtetni, hogy a fotodegradáció végterméke fungicid vagy fungisztatikus hatással bír. A bomlástermék legjelentősebb gátló hatását a *Penicillium expansum* esetében tapasztaltuk: a 16 órás besugárzást követően vett minta 7,0 mm-es gátlási zónát eredményezett (15. táblázat).

Bizonyos *Acinetobacter* fajok szénforrásként felhasználva képesek bontani a **simazint**, illetve egy *Pseudomonas* faj deklórozás által járul hozzá annak hidrolíziséhez.^{245, 246, 247} Vizsgálataink szerint a simazin és bomlástermékei a mikrobák közül a *Bacillus subtilis*-re gyakorolták a legcsekélyebb gátló hatást, maximálisan 1 mm-es gátlási zónát indukálva, míg a 10-12 órás besugárzás hatására kialakult bomlástermékek viszont jelentősen gátolták a *Pseudomonas fluorescens* növekedését (4,6-6,0 mm-es gátlási zóna) (14. táblázat). A simazin alapvegyülete a vizsgált baktériumok közül csak a *Mycobacterium phlei*-re fejtett ki gátló hatást, melynek mértéke a besugárzási idő előrehaladtával csökkent (14. táblázat). A köztitermékek toxikus hatása a 2 órás mintától kezdve ismét fokozódott, a gátlási zóna mérete 2,3 mm-ről egészen 9,6 mm-ig nőtt, tehát a besugárzás eredményeként toxikusabb vegyület keletkezett, mint a kiindulási vegyület (14. táblázat).

Irodalmi adatok szerint a simazin stimuláló hatással bír bizonyos *Azotobacter* fajokra. Korábbi vizsgálatok során azt találták, hogy a simazin legkevésbé toxikus az *Actinomyces* fajokra.²⁴⁸ Kísérleteink során a vizsgált gombafajok egyike sem mutatott érzékenységet a simazinra, és besugárzás hatására keletkező bomlástermékeire sem. Azt tapasztaltuk, hogy a simazin és bomlástermékei sem gyakorolnak gátló hatást a gombafajok növekedésére, vagyis tolerálják a peszticideket és bomlástermékeiket is.

Az organofoszfát inszekticideket, így a **klórpirifoszt** is egyes *Pseudomonas* illetve *Flavobacterium* fajok képesek lebontani.^{249, 250} Ezt alátámaszthatja, hogy az általunk vizsgált baktériumok növekedését a kiindulási vegyület nem gátolta, viszont a *Pseudomonas fluorescens*, és a *Bacillus subtilis* a 2 és 5 órás mintákban levő köztitermékekre érzékenységet mutattak (1,0 mm-es gátlási zóna) (14. táblázat). A legérzékenyebbnek a *Mycobacterium phlei* mutatkozott, melyet az előzőeken túl a 11 és a 16 órás minták is gátoltak, 1,6-1,0 mm-es gátlási zónát eredményezve (14. táblázat). Ez összefüggésbe hozható egy korábbi vizsgálattal, ahol 32 peszticid hatását vizsgálták, és 7 napos inkubációs idő után csökkenő baktériumszámot tapasztaltak.²⁵¹

Korábbi tanulmányok során azt találták, hogy bizonyos koncentrációjú klórpirifosz foszforforrásként felhasználva képesek azt lebontani a talajban élő gombák. Az *Aspergillus terreus* mutatta a legkifejezettebb képességet a szerves foszfor mineralizációjakor, ezt követte az *Aspergillus tamarii*, az *Aspergillus niger*, a *Trichoderma harzianum* és a *Penicillium brevicompactum*, míg a többi gombafaj közepesen mineralizálta a vizsgált peszticidek szerves foszfor komponenseit.²⁵² Ezt alátámasztja, hogy az általunk vizsgált gombafajok közül a *Trichoderma harzianum* és a *Fusarium oxysporum* nem reagált a kiindulási vegyületre és bomlástermékeire sem (15. táblázat), így akár annak lebontásában

is szerepük lehet. A *Penicillium expansum* ezzel ellentétesen viselkedett, és a kiindulási vegyületen kívül az összes köztitermék gátlási zóna megjelenését eredményezte (13,3-4,0 mm), melyek mértéke a besugárzás előrehaladtával fokozatosan csökkent (15. táblázat).

Az **EPTC** besugárzás nélküli alapvegyülete jelentős toxicitással bír, a hat talajmikroba közül négy (*P. fluorescens*, *B. subtilis*, *M. phlei*, *P. expansum*) számottevő érzékenységet mutatott: 5,0-7,0 mm-es gátlási zóna kialakulása volt megfigyelhető (14-15. táblázatok). Ezek mértéke a besugárzási idő előrehaladtával csökkent, legtovább a *B. subtilis*-nél volt megfigyelhető. A bomlás utolsó fázisában keletkező köztitermékekre a *P. expansum* mutatott érzékenységet: a 10 és 15 órás besugárzást követően vett mintában levő köztitermékek hatására 11,3-21,0 mm-es gátlási zóna keletkezett (15. táblázat). Az általunk vizsgált gombafajok közül a *T. harzianum* és a *F. oxysporum* nem reagált a kiindulási vegyületre és bomlástermékeire sem, gátlási zónát egyik esetben sem tapasztaltunk, így akár a lebontásában is szerepük lehet.^{253,254,255}

A vizsgált talaj-mikroorganizmusok érzékenysége miatt a vizsgált peszticidek és azoknak a talaj felső rétegében végbemenő **photodegradációja** következtében keletkező köztitermékei **módosíthatják a talaj mikrobiota összetételét** a Gram-pozitív és Gram-negatív baktériumok arányának megbontásával, valamint egyes gombafajok háttérbe szorításával. A talaj mikroflórája egyensúlyának felborulása a talajállapot jelentős leromlásához vezethet.

14. táblázat: A peszticidek és degradációs termékeinek antibakteriális hatása 48 órás inkubálási időt követően

Peszticidek	Besugárzási idő (min.)	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Mycobacterium phlei</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>
Acetoklór	0	0.0 <i>a</i>	1.0 <i>b</i>	2.3 <i>bc</i>
	1/2	0.0 <i>a</i>	2.0 <i>bc</i>	1.6 <i>b</i>
	1	1.0 <i>b</i>	2.6 <i>bc</i>	2.6 <i>bc</i>
	2	1.0 <i>b</i>	3.6 <i>c</i>	1.6 <i>b</i>
	5	1.0 <i>b</i>	8.0 <i>d</i>	3.6 <i>c</i>
	10	2.0 <i>bc</i>	5.0 <i>d</i>	4.3 <i>cd</i>
	16	3.0 <i>c</i>	9.6 <i>f</i>	7.3 <i>e</i>
Karbendazim	0	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>
	1/2	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>
	1	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>
	2	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>
	5	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>
	10	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>
	13	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>
Klórpirifosz	20	1.0 <i>b</i>	0.0 <i>a</i>	1.0 <i>b</i>
	0	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>
	1/2	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>
	1	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>
	2	1.0 <i>b</i>	0.0 <i>a</i>	1.0 <i>b</i>
	5	1.0 <i>b</i>	1.0 <i>b</i>	1.0 <i>b</i>
	11	+	1.6 <i>b</i>	+
EPTC	16	0.0 <i>a</i>	1.0 <i>b</i>	0.0 <i>a</i>
	20	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>
	0	5.0 <i>c</i>	4.6 <i>c</i>	7.0 <i>d</i>
	1/2	+	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>
	1	1.3 <i>b</i>	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>
	2	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>
	5	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>
Simazin	10	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>
	15	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>	0.0 <i>a</i>
	0	0.0 <i>a</i>	1.3 <i>b</i>	0.0 <i>a</i>
	1/2	+	1.0 <i>b</i>	0.0 <i>a</i>
	1	+	+	0.0 <i>a</i>
	2	0.0 <i>a</i>	2.3 <i>b</i>	0.0 <i>a</i>
	5	0.0 <i>a</i>	2.0 <i>b</i>	0.0 <i>a</i>
	10	+	9.0 <i>e</i>	4.6 <i>c</i>
	12	1.0 <i>b</i>	9.6 <i>e</i>	6.0 <i>d</i>

Megjegyzés: Az értékek a három párhuzamos mérés átlagát jelentik és azok standard hibáit. Az azonos betűvel jelölt értékek statisztikailag nem különböznek egymástól ($P < 0.05$). A különböző betűvel jelölt értékek statisztikailag különböznek egymástól, melynek mértéke arányos az egymáshoz viszonyított távolságukkal (abc sorrend). A plusz jel (+) látható, de nem mérhető (< 1 mm) értéket jelöl.

15. táblázat: A peszticidek és degradációs termékeinek antifungális hatása 48 órás inkubálási időt követően

Peszticidek	Besugárzási idő (min.)	<i>Fusarium oxysporum</i>	<i>Penicilium expansum</i>	<i>Trichoderma harzianum</i>
Acetoklór	0	0.0 a	0.0 a	0.0 a
	1/2	0.0 a	0.0 a	0.0 a
	1	0.0 a	0.0 a	0.0 a
	2	0.0 a	0.0 a	0.0 a
	5	0.0 a	+	0.0 a
	10	0.0 a	1.3 b	0.0 a
	16	3.0 c	7.0 d	3.0 c
Karbendazim	0	10.0 c	0.0 a	24.0 f
	1/2	7.3 b	0.0 a	0.0 a
	1	7.3 b	0.0 a	0.0 a
	2	6.6 b	0.0 a	0.0 a
	5	7.0 b	0.0 a	0.0 a
	10	7.0 b	0.0 a	20.0 e
	13	7.0 b	0.0 a	0.0 a
Klórpirifosz	20	0.0 a	0.0 a	14.0 d
	0	0.0 a	0.0 a	0.0 a
	1/2	0.0 a	1.0 b	0.0 a
	1	0.0 a	13.3 d	0.0 a
	2	0.0 a	1.3 b	0.0 a
	5	0.0 a	+	0.0 a
	11	0.0 a	4.0 c	0.0 a
EPTC	16	0.0 a	1.3 b	0.0 a
	30	0.0 a	0.0 a	0.0 a
	0	0.0 a	6.3 b	0.0 a
	1/2	0.0 a	0.0 a	0.0 a
	1	0.0 a	0.6 a	0.0 a
	2	0.0 a	0.0 a	0.0 a
	5	0.0 a	0.0 a	0.0 a
Simazin	10	0.0 a	11.3 c	0.0 a
	15	0.0 a	21.0 d	0.0 a
	0	0.0 a	0.0 a	0.0 a
	1/2	0.0 a	0.0 a	0.0 a
	1	0.0 a	0.0 a	0.0 a
	2	0.0 a	0.0 a	0.0 a
	5	0.0 a	0.0 a	0.0 a
	10	0.0 a	+	0.0 a
	12	+	0.0 a	0.0 a

Megjegyzés: Az értékek a három párhuzamos mérés átlagát jelentik és azok standard hibáit. Az azonos betűvel jelölt értékek statisztikailag nem különböznek egymástól ($P < 0.05$). A különböző betűvel jelölt értékek statisztikailag különböznek egymástól, melynek mértéke arányos az egymáshoz viszonyított távolságukkal (abc sorrend). A plusz jel (+) látható, de nem mérhető (< 1 mm) értéket jelöl.

2. Peszticidek degradációját befolyásoló talajparaméterek vizsgálata

2.1. Talajok fémtartalmának vizsgálata, csökkentett fémtartalmú talaj készítése

A vizsgálataink körébe bevont homok és barna erdőtalajok mobilis fémtartalma jelentősen eltért egymástól. Mindkettő esetében a vastartalom adódott kiemelkedőnek (31,14 mg/kg a homoktalajnál és 47,97 mg/kg a barna erdőtalajnál). A barna erdőtalaj mangánban jóval gazdagabb (6,27 mg/kg), mint a homoktalaj (1,19 mg/kg), mely utóbbi réz és cink tekintetében is elmarad a barna erdőtalajtól (16. táblázat).

Az EDTA-oldattal komplexált mobilis fémtartalom mellett vizsgáltuk a huminsav-oldat fém mobilizáló hatását is. Az egyes extrahálószeres eltérő mértékben vonták ki a fémeket a talajmintákból: az EDTA-val kinyert fémek mennyiségéhez képest a huminsavas extrakcióval a fémek hozzáférhető mennyiségének csak a tizedéhez jutottunk.

A talajok fémtartalmának peszticidek hozzáférhető mennyiségére gyakorolt hatásának vizsgálatához EDTA-oldatos extrakciót alkalmaztunk, mellyel a mobilis fémtartalmat távolítottuk el a talajból. Az EDTA-oldatos talajkezelésnél figyelembe kell venni azonban azt is, hogy ezzel a módszerrel nem csupán a mobilizálható fém vonható ki a rendszerből, hanem egyéb, EDTA-val komplexképzésre hajlamos anyagok (pl.: szerves anyag, mikrobiális anyagcseretermék) is távoznak, így a kezelés hatására a kontroll mintához képest esetlegesen megfigyelhető különbségek nem teljes mértékben a fémtartalom-csökkentésnek tudhatók be.

16. táblázat: A különböző talajtípusokból való fémkivonás eredménye

	Homoktalaj		Barna erdőtalaj	
	Mobilis fémtartalom (mg/kg)	Huminsav-oldattal mobilizálható (mg/kg)	Mobilis fémtartalom (mg/kg)	Huminsav-oldattal mobilizálható (mg/kg)
Fe	31,14	2,71	47,97	4,02
Mn	1,19	< 0,01	6,27	0,05
Zn	1,14	0,11	1,21	0,06
Cu	1,97	0,09	2,42	0,06

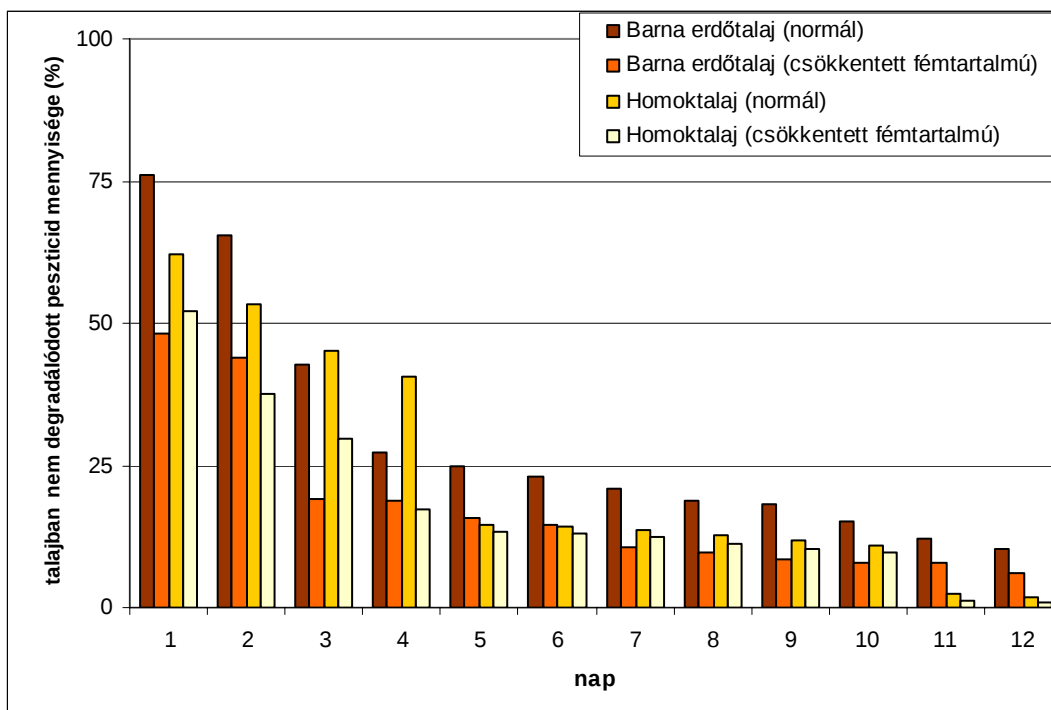
2.2. Kontrollkísérletek peszticidek stabilitásának megállapítására

2.2.1. A talajok fémtartalmának hatása a peszticid degradációjára

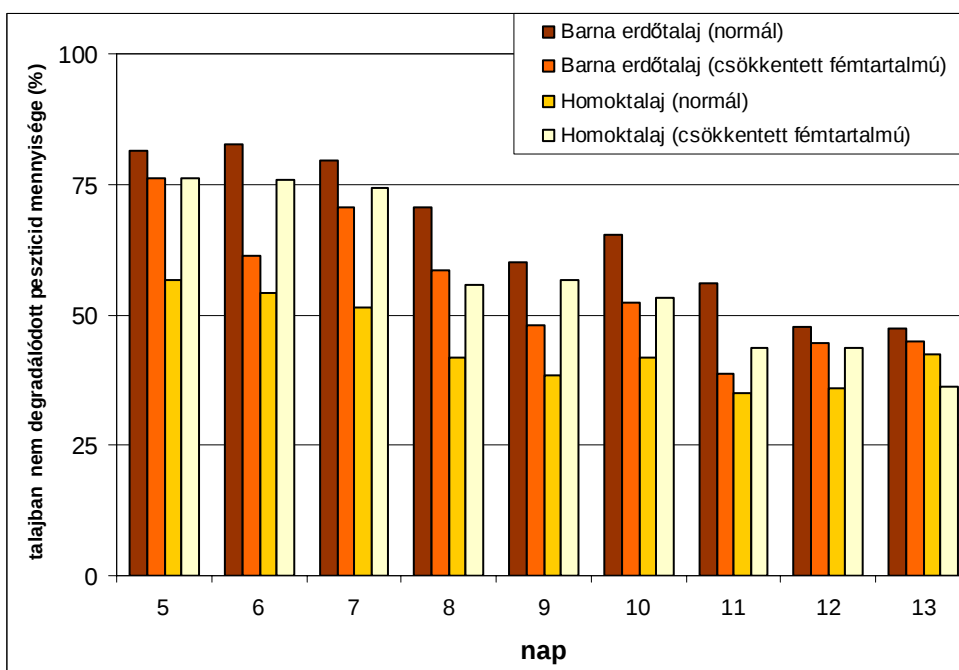
A sötétben tartott normál és csökkentett fémtartalmú talajmintákra kijuttatott peszticid stabilitásának vizsgálatakor a normál (kezeletlen), azaz fémeket tartalmazó és a csökkentett fémtartalmú talajokon eltérő mértékű peszticidmennyiség-csökkenést tapasztaltunk a mintavételezések során. A barna erdőtalaj esetében fémes és csökkentett fémtartalmú mintáknál is a napi mintavételezéseket követő mennyiségi analízis során több EPTC és acetoklór volt visszamérhető, mint a homoktalajon (22-23. ábra). A klórpírifosznál ez a tendencia csupán az első három nap volt megfigyelhető, ezt követően a csökkentett fémtartalmú talajokon volt nagyobb mennyiségben klórpírifosz. Úgy is mondhatjuk, hogy a harmadik napot követően a klórpírifosz stabilabbnak mutatkozott a csökkentett fémtartalmú talajban, mint a fémeket tartalmazó, normál talajmintában (24. ábra).

A homoktalajon némiképp nagyobb mértékű a peszticidek természetes degradációja fénytől mentes környezetben. A barna erdőtalajnál a normál (fémeket tartalmazó) talajból, a homoktalajnál a csökkentett fémtartalmú mintákból nyertünk vissza több növényvédő szert, az EPTC és a klórpírifosz esetében, azaz ezen peszticidek bomlása lassabb volt a csökkentett fémtartalmú közegben. Az acetoklór stabilitása homoktalajban megközelíti a barna erdőtalajnál tapasztaltakat, vagyis a kezeletlen, fémeket tartalmazó talajokban volt nagyobb mennyiségben, a csökkentett fémtartalmú mintákban pedig kevesebb. A stabilitása tehát fémek jelenlétében nagyobb, mint fémek hiányában.

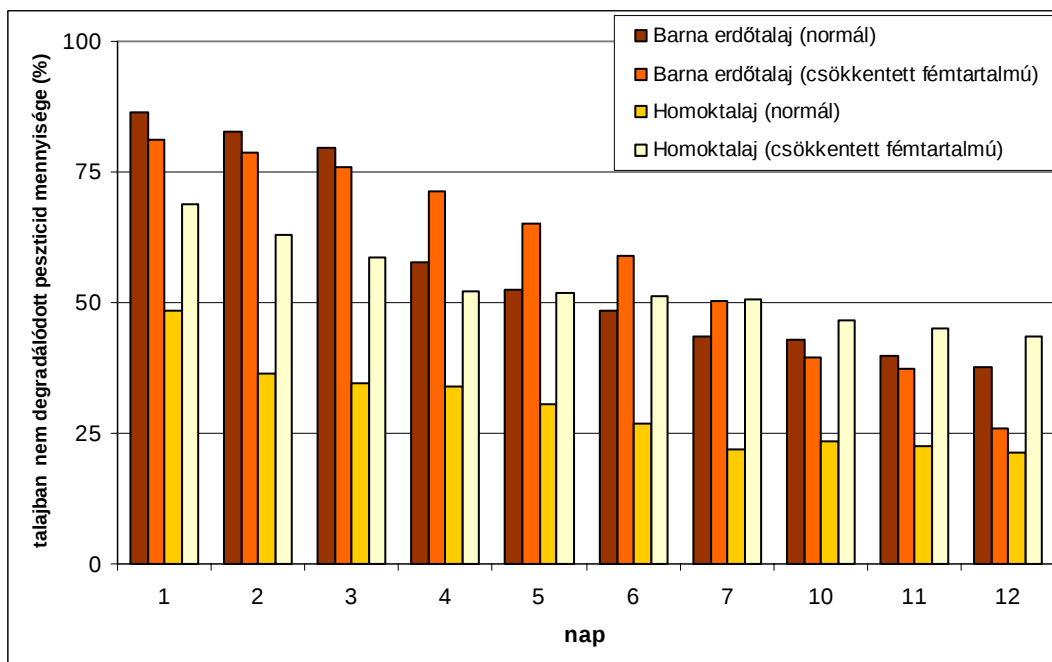
A talajból a fémek kivonása tehát nem lassítja, vagy gyorsítja egyértelműen a peszticid bomlását száraz körülmények között fénytől elzárva, az adott peszticidre egyedi vonások jellemzők.



22. ábra: Talajok fémtartalmának hatása az EPTC stabilitására



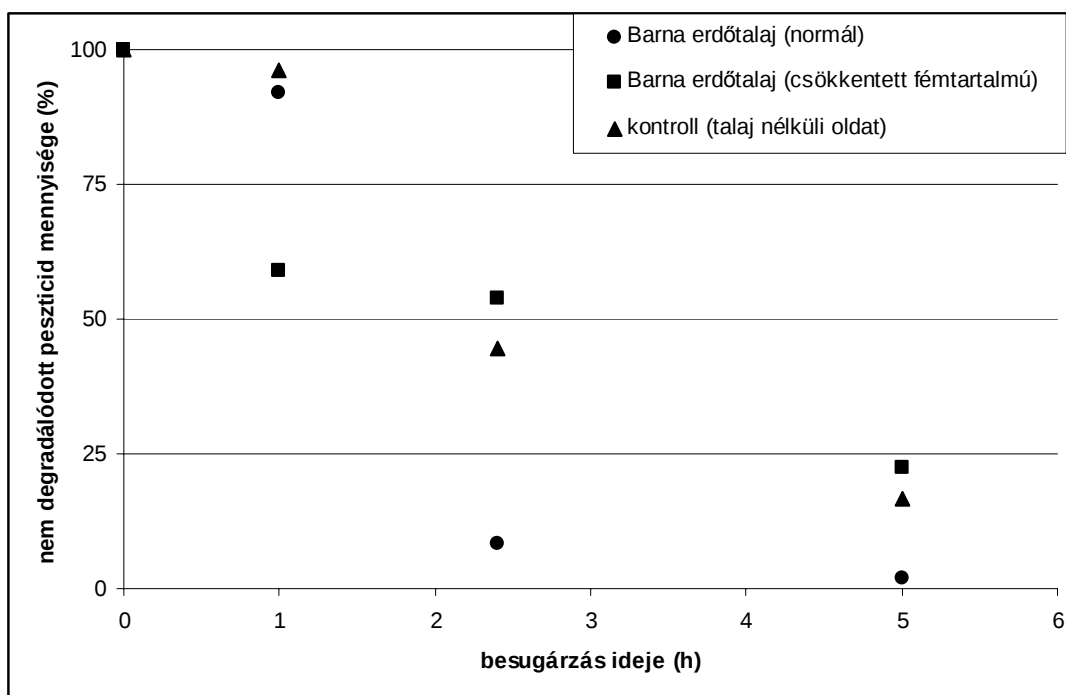
23. ábra: Talajok fémtartalmának hatása az acetoklór stabilitására



24. ábra: Talajok fémtartalmának hatása a klórpirifosz stabilitására

2.2.2. A talajok fémtartalmának hatása a fotodegradáció mértékére

A peszticidek fotodegradációjának vizsgálatakor az átalakulás mértéke a fémes illetve a csökkentett fémtartalmú talajokon eltérő volt. Csökkentett fémtartalmú talajon 1 órányi besugárzás után az acetoklór kiindulási mennyiségnek 60 %-a marad átalakulatlan (25. ábra), míg a normál talajon, fémek jelenlétében a kiindulási mennyiség 90 %-a, a talaj nélküli peszticidoldat acetoklór tartalma 1 órányi besugárzást követően pedig a kiindulási érték 92 %-a volt. A csökkentett fémtartalmú talajokon az 1 órás mintát követően a 2,4 órás UV-kezelés hatására csekély különbséget tapasztaltunk, 5 órányi besugárzás után azonban már csak 22 % átalakulatlan peszticid maradt. Fémeket tartalmazó normál talaj esetében 2,4 órás besugárzás után a peszticid 90 %-a bomlott el, csupán 10 %-a maradt átalakulatlan. 5 óra besugárzás után az acetoklór csupán pár százaléknyi mennyisége volt jelen, tehát az UV-kezelés első óráját követően rendkívül intenzív és gyors degradáció ment végbe fémek jelenlétében (25. ábra). A talajoktól mentes acetoklór oldatának 2,4 órás UV-kezelést követően vett mintában az acetoklór mennyisége 43 % volt, 5 órás besugárzást követően pedig 23 %.



25. ábra: Az acetoklór fotodegradációjának mértéke különböző körülmények között

2.3. Környezeti paraméterek hatása a fotodegradáció útvonalaira

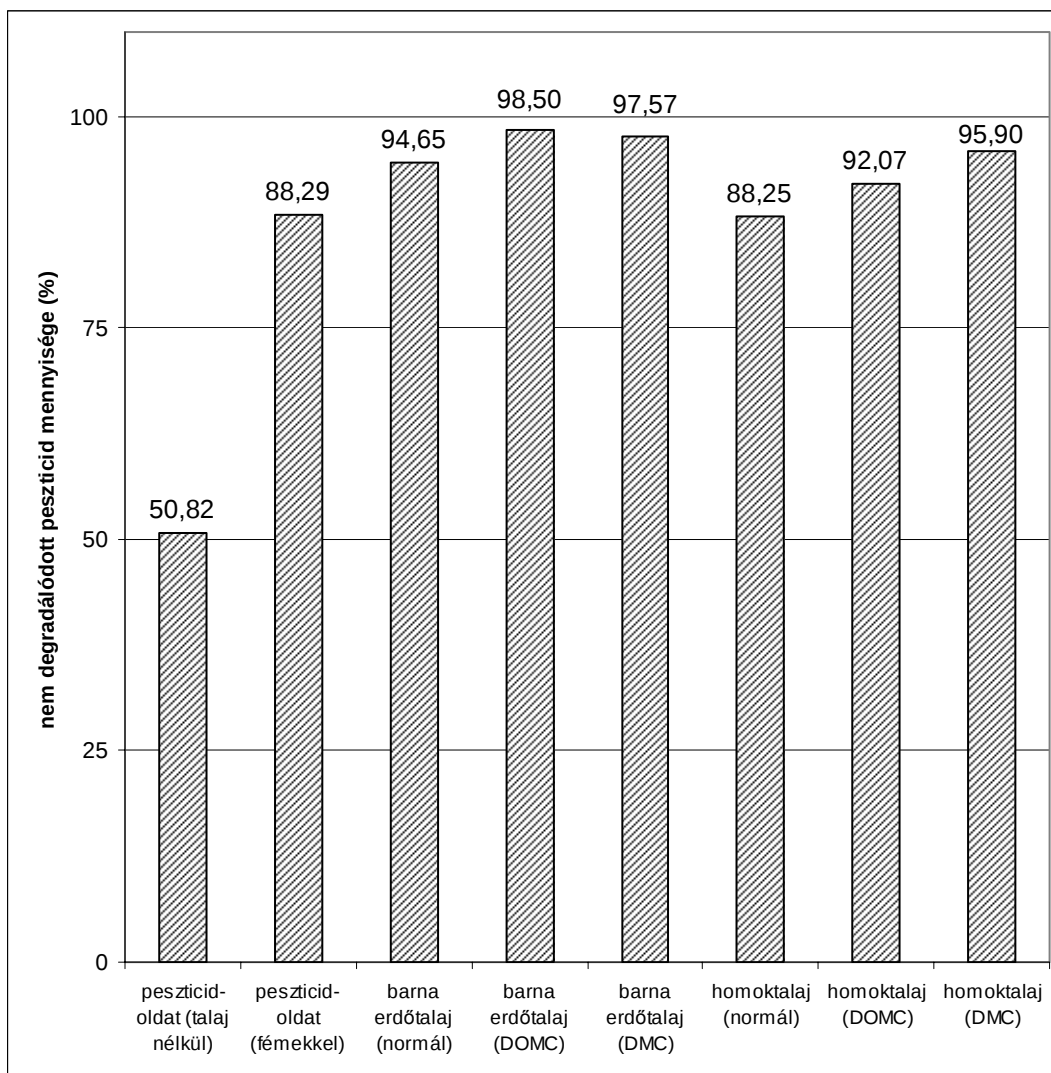
Az egyes peszticidek fotodegradációját, illetve a képződött bomlástermékek finomanalitikai elemzésén túl három modellrendszer esetében (acetoklór, EPTC, klórpirifosz) vizsgáltuk a főbb környezeti paraméterek (talajtípus, humusztartalom, fémek jelenléte) hatását a peszticidek fototranszformációjára, a mechanizmus esetleges változásaira és új vagy eltérő bomlástermékek keletkezésének lehetőségére. A degradációt a már korábban bemutatott bemerülő UV-fényforrással váltottuk ki, míg a degradációs termékeket GC-MS technika alkalmazásával vizsgáltuk.

A III. és IV. mellékletben bemutatásra kerülnek az egyes körülmények között végzett besugárzás során vett mintákban detektált termékek, illetve arányuk az adott mintában. A bomlástermékek egymáshoz viszonyított arányát úgy állapítottuk meg, hogy az azonosított termékekre vonatkozó csúcsok összterületét vettük 100 százaléknak, és ahhoz viszonyítottuk az egyes fotodegradációs termékek csúcsainak területét.

2.3.1. A környezeti paraméterek hatása az EPTC fotodegradációjára

A már korábban feltárt²⁵⁶ degradációs útvonalakon és az azonosított bomlástermékek jelenlétén túl a különböző környezeti körülmények között végzett besugárzások eltérő összetételű reakcióelegyeket eredményeztek. A különböző talajparaméterek EPTC fotodegradációjára gyakorolt hatását feltáró vizsgálat eredményeit a III. sz. mellékletben szereplő táblázatok összegzik.

Az EPTC fotodegradációja a különböző körülmények hatására eltérő mértékű: a 45 perces besugárzási idő alatt a legnagyobb mértékű, közel 50 %-os bomlást a talaj nélküli peszticidoldat besugárzásakor tapasztaltuk. Hasonlóan talaj nélküli, viszont fémsókat a talaj fémtartalmának megfelelő mennyiségben tartalmazó peszticid oldatban az EPTC fotodegradációja kisebb mértékű, mint a fémsó nélküli törzsoldatban. A fémek ebben az esetben lassították a bomlást. A barna erdőtalajjal készített minták esetén a csökkentett fém- illetve szervesanyag-tartalmúaknál adódott a legkisebbnek a fototranszformáció mértéke. A homoktalajnál is megfigyelhető ez a tendencia: 45 perces UV-kezelést követően a három mintából a csökkentett fémtartalmú homoktalajjal készült mintában mértük az alapvegyület legnagyobb mennyiségét, míg a szerves anyagok roncsolásával készült mintákban ennél kevesebb, a normál, kezeletlen homoktalajt tartalmazó mintában pedig a legkisebb mennyiségben detektáltunk EPTC-t (26. ábra).



26. ábra: Az EPTC degradációjának mértéke különböző fotodegradációs körülmények között (DOMC – csökkentett szervesanyag-tartalmú talaj; DMC – csökkentett fémtartalmú talaj)

Az EPTC besugárzása során alkalmazott különböző körülmények a keletkező bomlás-termékek minőségét és mennyiségét egyaránt nagymértékben befolyásolták. A 17. táblázatban kerül bemutatásra azon degradációs termékek összesítése, melyeket a GC-MS vizsgálatok során detektáltunk és az EPTC alapvegyületből levezethetőek. Az EPTC retenciós ideje 6,86 perc, vastagon szedve pedig azok a termékek vannak jelölve, melyek legalább három különböző mintából kimutathatóak voltak.

17. táblázat: Az EPTC és bomlástermékeinek retenciós ideje és százalékos aránya eltérő besugárzási körülmények között.

tR (min)	Kontroll EPTC oldat	Fémes EPTC oldat	Barna erdőtalaj	Barna erdőtalaj (DOMC)	Barna erdőtalaj (DMC)	Homok- talaj	Homok- talaj (DOMC)	Homok- talaj (DMC)
2,77	1,23	-	-	-	-	-	-	-
2,86	0,53	-	-	-	-	-	-	-
4,47	44,56	9,68	0,91	0,38	0,39	8,94	6,16	2,79
4,72	-	-	-	-	-	0,28	-	-
4,83	-	-	-	-	-	-	0,19	-
4,97	-	-	0,12	-	-	-	-	-
5,24	0,63	-	0,42	0,21	0,27	0,15	-	-
5,38	-	0,46	-	-	0,34	0,64	0,84	0,63
6,17	-	-	0,27	-	-	-	-	-
6,21	0,58	0,36	0,23	0,19	0,15	0,32	0,17	0,24
6,86*	50,82	88,29	94,65	98,50	97,57	88,25	92,07	95,90
7,03	-	-	0,07	-	-	-	-	-
7,16	0,63	0,45	0,51	0,36	0,45	0,32	0,17	0,20
7,25	-	-	0,07	-	-	-	0,17	-
7,40	-	0,45	1,43	-	0,17	0,72	0,23	0,26
8,06	-	-	0,14	-	0,13	-	-	-
8,47	-	-	0,11	-	-	-	-	-
8,93	-	-	0,19	0,15	0,22	-	-	-
9,71	-	-	0,30	0,15	0,18	-	-	-
11,47	0,12	-	0,17	0,07	-	-	-	-

DOMC – csökkentett szervesanyag-tartalmú talaj

DMC – csökkentett fémtartalmú talaj

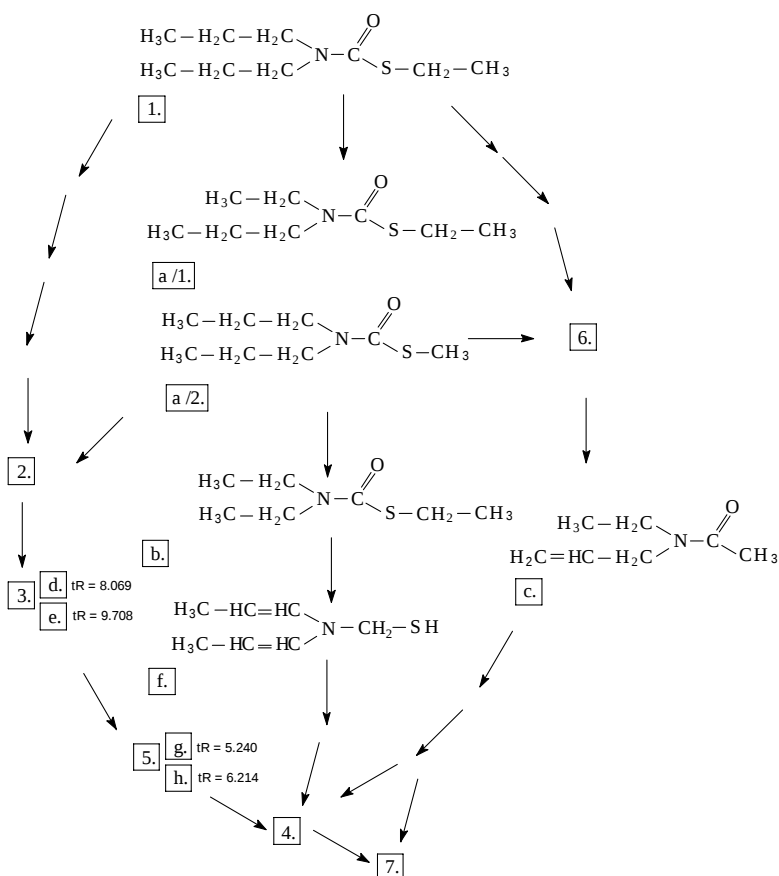
* - EPTC

Megállapítható, hogy az EPTC esetében a korábbi fotodegradációs vizsgálatok²⁵⁶ során talált termékekhez képest 6 olyan termék jelent meg, melyek a különböző talajkomponensek jelenlétében keletkeztek és mennyiségük a talajparaméterek változtatásának hatására változott. Ezen termékek és a korábbi vizsgálatok során azonosított termékek aránya alapján megállapítható, hogy ezek a termékek az összes degradációs vegyületnek nem teszik ki a döntő hányadát, azonban az átalakulási útvonalat (27. ábra) és a köztitermékek arányát befolyásolják.

Az EPTC különböző besugárzási körülmények közt képződő új, a talaj nélküli oldatok besugárzása során eddig nem detektált bomlástermékeit 18. táblázat összesíti. Az azonos m/z értékkel detektált termékek valószínűsíthetően egymás izomerei (a/1 – a/2; d – e; g – h).

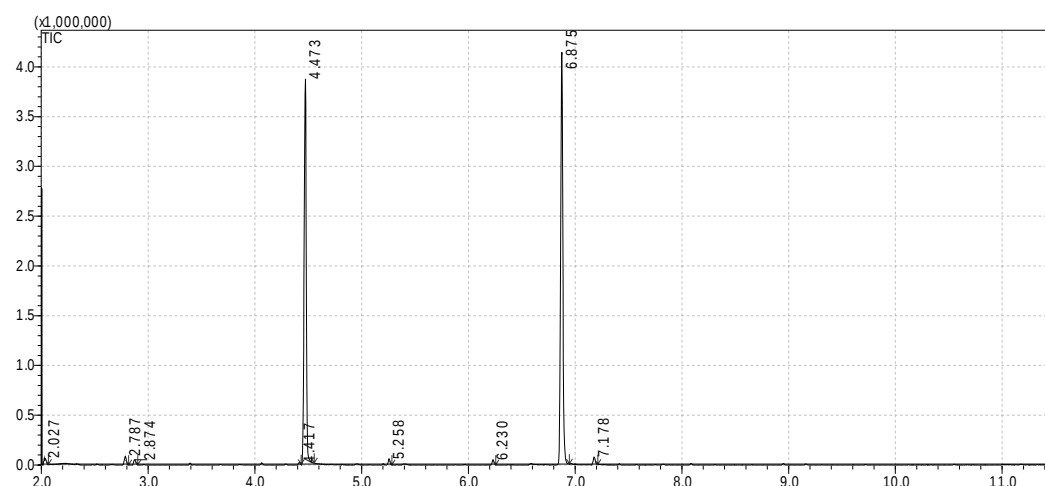
18. táblázat: Az EPTC különböző besugárzási körülmények közt képződő bomlástermékei.

	Molekulatömeg (g/mol)	tR (min)
a/1.	175	6,17
a/2.	175	7,25
b.	161	8,47
c.	127	8,93
d.	114	8,06
e.	114	9,71
f.	143	11,47
g.	85	5,24
h.	85	6,21

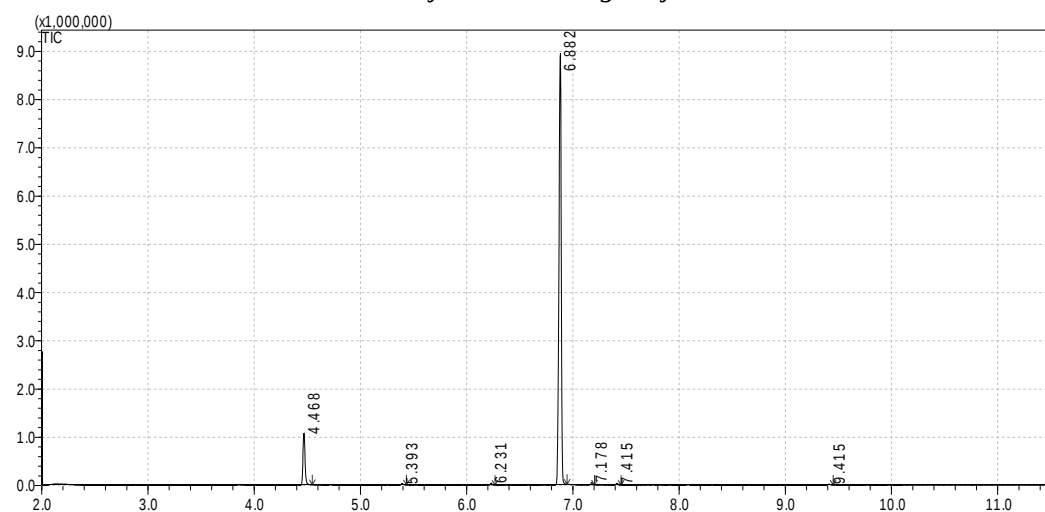


27. ábra: EPTC bomlásának bővített sémája

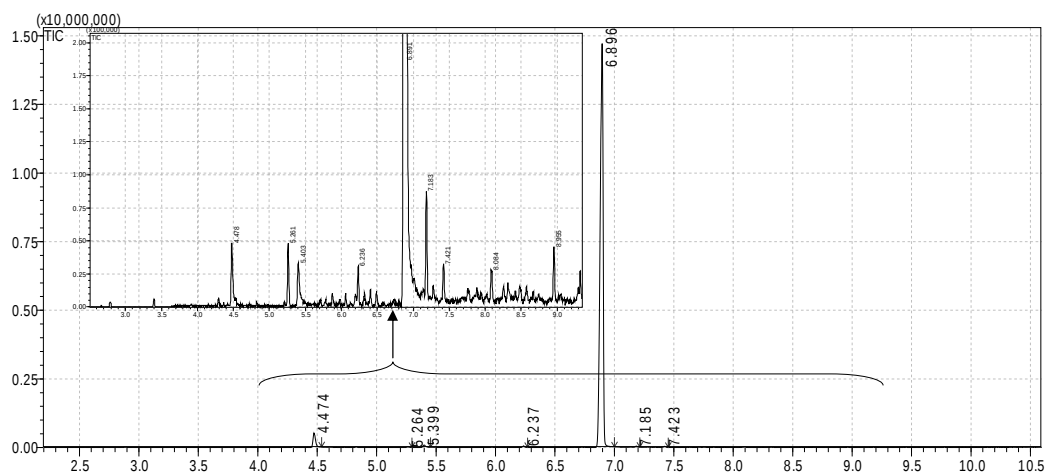
Az EPTC besugárzása során alkalmazott különböző körülmények hatására eltérő arányú és változatos szerkezettel rendelkező bomlástermékek jelentek meg. Az alábbi kromatogramok összehasonlításából is kitűnik, hogy az alapvegyületen kívül ($t_R = 6,8$) megjelenő fő termék ($t_R = 4,4$) eltérő mértékben keletkezett a normál barna erdőtalajos, a csökkentett fémtartalmú homoktalaj és az EPTC fémsókat is tartalmazó oldatának besugárzott mintáiban. Legnagyobb mennyiségben a fémsókat is tartalmazó mintából volt kimutatható (28. ábra), a normál barna erdőtalaj jelenlétében ettől kisebb mennyiségben keletkezett (29. ábra), míg legkisebb mennyiségben a csökkentett fémtartalmú barna erdőtalaj mintájában volt (30. ábra).



28. ábra: Az EPTC fémsókat is tartalmazó oldatának 1 órás besugárzást követően vett mintájának kromatogramja.



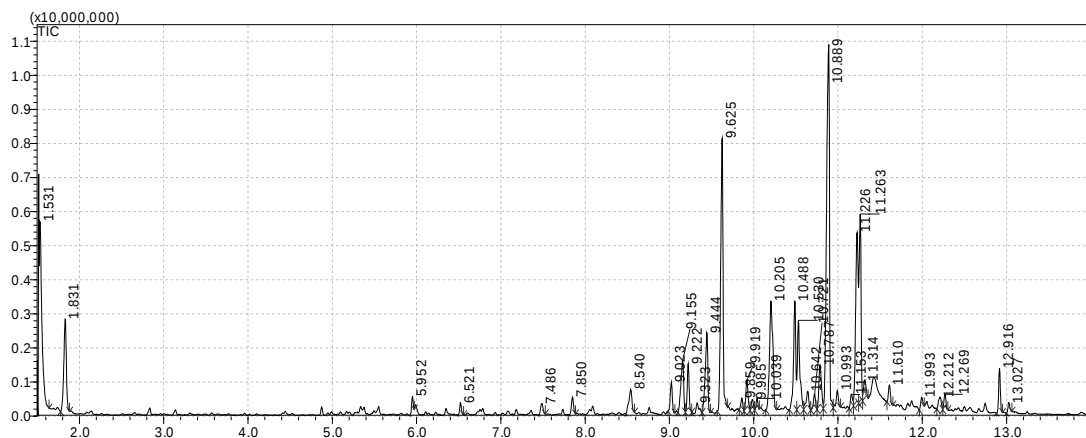
29. ábra: Az EPTC normál barna erdőtalaj jelenlétében 1 órás besugárzást követően vett mintájának kromatogramja.



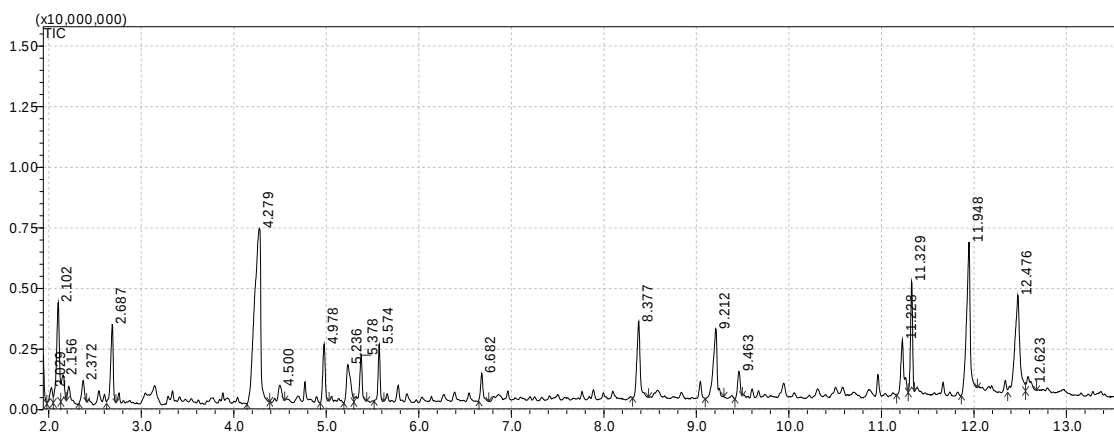
30. ábra: Az EPTC barna erdőtalaj (DMC) jelenlétében besugárzott mintájának kromatogramja (DMC – csökkentett fémtartalmú talaj).

2.3.2. A környezeti paraméterek hatása az acetoklór fotodegradációjára

GC-MS vizsgálatok által igazolni tudtuk a már korábban feltárt degradációs útvonal^{257,258} létjogosultságát és az ott azonosított egyedi degradációs termékek létezését. Az eltérő degradációs körülmények (talaj és fémek együttes jelenléte) miatt viszont ezen specifikus vegyületek, bomlástermékek más-más arányban keletkeztek, ami jól látható a 31 - 32. ábrákon.



31. ábra: Acetoklór talajszuszpenziójából 5 órás besugárzást követően vett minta kromatogramja

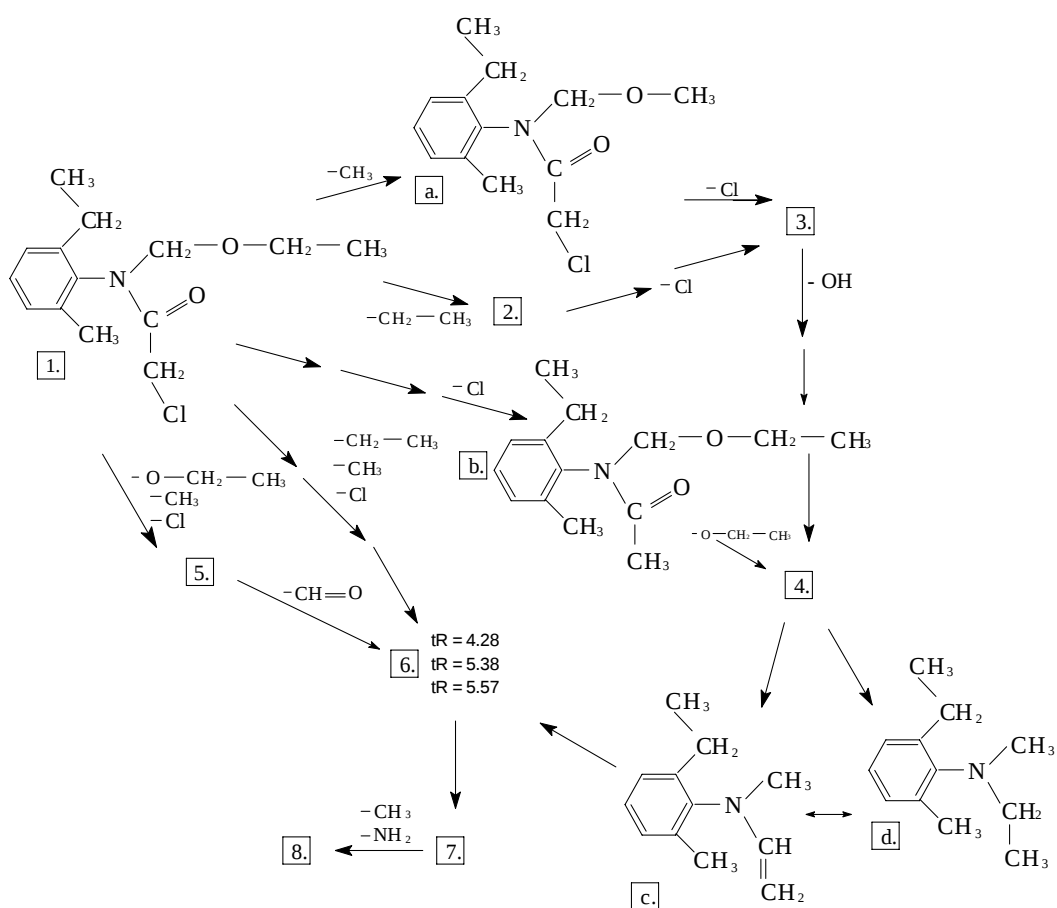


32. ábra: Acetoklór 5 óráig besugárzott metanolos oldatának kromatogramja

19. táblázat: Az acetoklór* és bomlástermékeinek retenciós ideje és százalékos aránya eltérő besugárzási körülmények között (DOMC – csökkentett szervesanyag-tartalmú talaj; DMC – csökkentett fémtartalmú talaj).

tR (min)	Kontroll acetoklór	Fémes acetoklór	Barna erdőtálaj	BET (DOMC)	BET (DMC)	Homok talaj	Homoktalaj (DOMC)	Homoktalaj (DMC)
1,83	-	-	23,17	-	21,19	-	-	-
2,69	-	1,16	-	-	-	2,56	-	6,48
2,85	-	-	0,52	-	0,16	-	-	-
3,15	-	-	-	-	-	-	3,73	-
3,46	-	-	-	8,01	-	-	4,80	-
4,28	39,02	-	-	-	-	-	-	-
4,38	-	-	-	-	-	-	2,33	-
4,88	-	-	0,39	-	-	-	-	-
4,98	3,62	-	-	-	-	-	-	-
5,22	-	-	-	12,30	-	-	-	-
5,23	5,83	-	-	-	-	-	-	-
5,29	-	-	-	-	0,59	-	-	-
5,38	1,26	0,48	-	0,95	-	6,77	3,69	-
5,56	-	-	-	-	-	-	0,96	-
5,57	4,36	-	-	-	-	-	-	-
6,52	0,19	-	-	-	-	-	-	-
6,62	-	0,49	-	-	-	-	0,76	3,73
6,79	-	1,23	-	-	-	-	-	-
6,94	-	-	-	1,26	-	3,61	-	-
7,50	-	2,81	-	-	-	-	-	-
7,74	-	0,61	-	-	-	-	-	-
7,86	-	0,57	0,47	-	-	5,13	1,36	-
8,00	-	-	-	-	-	-	14,34	-
8,07	-	1,42	-	-	-	9,59	-	-
8,09	-	-	-	-	-	-	2,97	-
8,29	-	-	-	-	-	-	5,02	-
8,38	7,15	-	-	-	-	-	-	-
8,54	-	-	2,10	-	-	-	1,48	-
8,60	-	-	-	-	1,24	-	-	-
9,02	-	-	2,14	9,41	2,13	-	-	-
9,16	-	-	2,56	5,32	1,64	-	-	-
9,20	-	13,53	-	2,07	0,73	41,21	7,72	26,64
9,21	3,05	-	-	-	-	-	-	-
9,22	-	-	1,01	-	-	-	-	-
9,49	-	10,11	-	-	-	-	-	-
9,45	-	-	3,01	5,54	1,93	11,75	8,28	6,98
9,63	-	-	38,67	-	33,69	-	14,43	18,43
9,69	-	63,89	-	2,59	-	7,51	-	-
9,81	-	-	-	0,61	-	-	4,44	-
9,93	-	-	-	0,76	-	-	-	-
9,95	0,90	-	-	-	-	-	-	-
10,04	-	-	-	-	-	-	0,75	-
10,20	-	-	3,83	5,27	4,23	-	-	-
10,49	-	-	2,66	0,75	3,44	-	1,54	10,67
10,53	-	-	-	-	2,98	-	2,32	6,70
10,60	-	-	-	-	1,33	-	-	-
10,72	-	-	0,37	-	-	-	1,68	-
10,82	-	-	-	-	0,65	-	-	-
10,87*	0,09	0,69	14,59	39,34	15,53	2,24	1,12	4,78
11,21	-	0,96	-	-	7,44	-	-	-
11,23	1,10	-	2,49	1,88	-	9,62	4,09	15,59
11,27	-	-	1,61	-	-	-	-	-
11,30	-	-	-	-	-	-	5,61	-
11,33	9,15	-	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-
11,44	-	-	-	3,50	-	-	-	-
11,50	-	1,46	-	-	-	-	-	-
11,65	0,40	0,60	0,40	0,44	0,47	-	6,58	-

Megállapítható, hogy az acetoklór esetében a korábbi fotodegradációs vizsgálatok²⁵⁷ során azonosított degradációs termékeken kívül a különböző degradációt befolyásoló tényezők (talaj fém- illetve szervesanyag-tartalma) hatására 11 olyan termék keletkezett, mely a korábbi körülmények között nem volt detektálható. Ezen új termékek közül hat vegyület az adott minta domináns komponense volt, legalább 10 %-át tette ki az összes bomlástermék mennyiségének. Ezen túlmenően az egyes egyedi degradációs termékek egymáshoz viszonyított aránya igen nagy mértékű változatosságot mutatott a környezeti paraméterek függvényében. A bomlás útvonala az újonnan detektált termékek figyelembevételével az alábbiak szerint módosul (33. ábra).



33. ábra: Az acetoklór bomlásának bővített sémája

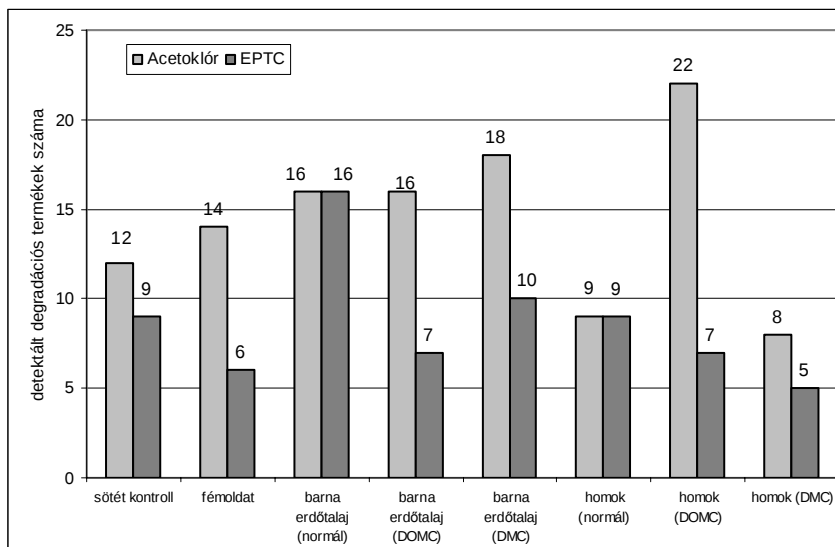
20. táblázat: Az acetoklór különböző besugárzási körülmények közt képződő bomlástermékei

	Molekulatömeg (g/mol)	Retenció idő (min)
a.	255	11,44
b.	235	9,20
c.	175	9,46
d.	177	8,12
6.	149	4,28
		5,38
		5,57

2.3.3. Az EPTC és az acetoklór fotodegradációja környezeti paraméterektől való függése

Vizsgálataink során a különböző módon előkészített, peszticidekkel kezelt talaj-szuszpenziókban az UV-kezelést követően eltérő arányban voltak a peszticidek degradációs termékei. A talajok olyan sajátosságai, mint a fémtartalom és a szervesanyag-tartalom hatással vannak a keletkező degradációs termékek minőségére és mennyiségére egyaránt (34. ábra). A két vizsgált peszticid közül az acetoklór bomlása során jóval több termék keletkezését figyeltük meg, mint az EPTC esetében. Az acetoklór esetében a csökkentett szervesanyag-tartalmú homoktalajon detektáltuk a legtöbb terméket, míg a legkevesebb a fémentes homoktalajon történő besugárzás során keletkezett. Ez alapján elmondható, hogy a talaj szervesanyag-tartalmának hatása van a peszticid bomlási folyamatára. A kezeletlen barna erdőtalaj és a fémsókat tartalmazó acetoklór oldat esetében közel azonos mennyiségben detektáltuk a különböző termékeket.

Az EPTC vizsgálata során is elérő eredményeket kaptunk a különböző típusú kezelések, illetve eltérő talajparaméterek alkalmazásakor: a legtöbb bomlásterméket a kezeletlen barna erdőtalajjal készült mintákban detektáltuk, míg a legkevesebbet a csökkentett fémtartalmú homoktalajon. A fémsókat is tartalmazó EPTC oldatban, a csökkentett szervesanyag-tartalmú homok- és barna erdőtalajt tartalmazó mintákban alig tapasztaltunk eltérést a keletkező bomlástermékek számát illetően. Az EPTC degradációjának vizsgálatakor a normál barna erdőtalajjal készített mintából mutattuk ki a legtöbb bomlásterméket. A peszticidek bomlása során tehát a talajok fémtartalmának hatással van a keletkező bomlástermékek minőségére és mennyiségére.



34. ábra: Az acetoklór és az EPTC bomlástermékeinek száma

3. Peszticidek biohosszúéletű és biofelvehető mennyiségének analízise

3.1. Az extrakciós módszerek összehasonlítása

Az extrakciós módszerek összehasonlítására vonatkozó eredményeket az alábbiakban foglalhatjuk össze (21. táblázat):

- a karbendazim talajokról való extrahálása során a metanol hatékonyabb volt (88,9 - 98,7 %) a vizes alapú extrahálószerreknél. Ez utóbbiakkal 24,4 - 63,9 %-át nyertük vissza a kijuttatott peszticidnek. Az extrahált karbendazim mennyisége a talajtípusokkal mutatott összefüggést: a legtöbb karbendazimot az öntéstalajról nyertük vissza (98,7 %), míg a legkevesebbet a barna erdőtalajról (a kijuttatott mennyiség 7,0 %-át).
- barna erdőtalaj mintáiról a legtöbb acetoklórt (87,3 %) kloroformmal nyertük ki, ezt követte az öntéstalajról kalcium-kloriddal extrahált acetoklór-mennyiség (81,0 %). Az öntéstalajról puffer-oldattal (78,0 %) és huminsav-oldattal (73,6 %) is viszonylag nagy mennyiségét nyertük vissza a kijuttatott acetoklórnak, míg a kloroformos és a metanolos extrakcióval csupán 48,9 % és 48,7 %-ot. Homoktalajról kevesebb acetoklórt tudtunk kivonni a másik két talajhoz képest: metanollal a kijuttatott mennyiség 33,8 %-át, puffer-oldattal, kalcium-klorid-oldattal és kloroformmal 50,7 – 57,1 % között, míg a huminsav-oldat volt a leghatékonyabb: 65,5 %.

- a kijuttatott simazint legnagyobb mennyiségben az öntéstalajról nyertük vissza: 70,7 – 99,4 %. Ezen belül kiemelkedő volt a metanol hatékonysága (99,4 %), ezt követte a huminsav-oldat (91,2 %) a puffer- (87,8 %) és a kalcium-klorid-oldat (85,8 %), míg legkevesebb simazint a kloroform (70,7 %) oldott az öntéstalajról. Azonban még ez utóbbi is felülmúlta a barna- és homoktalajról extrahált simazin mennyiségét, ami 43,2 % illetve 59,0 % volt kloroform esetében. Legtöbb simazint barna erdőtalajról metanollal nyertünk vissza (89,4 %), homoktalajról pedig puffer-oldattal (76,5 %).
- a diuron kijuttatott mennyiségének 70,8 – 75,7 % közötti mennyiségét nyertük vissza barna erdőtalajról a vizes alapú extrahálószerekkel, melyet felülmúlt a metanolos extrakció (93,0 %). Leggyengébbnek a kloroformas visszanyerés bizonyult 56,4 %-kal. Homoktalajról 74,4 – 81,1 % közötti mennyiségét nyertük vissza a diuronnak kloroformmal, metanollal és kalcium-klorid-oldattal, ezt követte a huminsav-oldat hatékonysága 91,1 %-kal és a puffer-oldaté 97,9 %-kal. Öntéstalajról a kijuttatott diuron mennyiségének 64,1 – 69,3 % -át extraháltunk puffer-oldattal és kalcium-klorid-oldattal, közel azonos hatékonyságot mutatott a huminsav-oldat és a kloroform (73,5 – 74,5 %). Kiemelkedőnek bizonyult a metanol: 86,4 %-kát nyertük vissza a kijuttatott diuron mennyiségének.
- néhány esetben kiemelkedő szórásértékek figyelhetők meg (pl.: acetoklór metanolos extrakciója). Figyelembe véve, hogy a talajminták homogenizálását követően is nagyon komplex rendszerek, a három párhuzamos minta előkészítést követően nyert eredmények átlaga reprezentálja az adott talajról visszanyert acetoklór mennyiségét. (Az értékek azonos távolságban helyezkednek el egymástól, így egyiket sem zártuk ki.)

21. táblázat: *Peszticidek hozzáférhető mennyisége különböző talajok esetében.*

	Talajtípus	Peszticidek extrahált mennyisége (%)				
		Kloroform	Metanol	Puffer	CaCl ₂ -oldat	Huminsav-oldat
Karbendazim	Barna	7,0 ± 0,8	95,9 ± 2,6	24,4 ± 2,0	46,2 ± 4,4	34,0 ± 5,3
	Homok	42,1 ± 1,5	88,9 ± 4,7	38,2 ± 7,4	37,0 ± 3,6	32,9 ± 4,9
	Öntés	26,5 ± 1,8	98,7 ± 1,7	63,9 ± 4,9	61,4 ± 1,2	49,7 ± 8,8
Acetoklór	Barna	87,3 ± 11,2	75,2 ± 22,1	64,8 ± 5,9	85,0 ± 14,6	57,1 ± 10,1
	Homok	51,3 ± 12,7	33,8 ± 26,8	50,7 ± 6,0	57,1 ± 10,3	65,5 ± 16,2
	Öntés	48,9 ± 12,9	48,7 ± 33,5	78,0 ± 13,9	81,0 ± 15,0	73,6 ± 9,2
Simazin	Barna	43,2 ± 9,9	89,4 ± 3,6	80,4 ± 5,5	77,4 ± 2,1	81,0 ± 3,0
	Homok	59,0 ± 7,1	68,9 ± 15,0	76,5 ± 2,9	72,2 ± 9,2	70,9 ± 5,8
	Öntés	70,7 ± 5,6	99,4 ± 5,5	87,8 ± 11,4	85,8 ± 5,7	91,2 ± 4,2
Diuron	Barna	56,4 ± 5,9	93,0 ± 10,8	75,7 ± 5,3	70,8 ± 3,2	75,2 ± 4,9
	Homok	78,3 ± 8,1	81,1 ± 11,0	97,9 ± 4,9	74,4 ± 8,8	91,1 ± 4,4
	Öntés	74,5 ± 8,4	86,4 ± 1,9	64,1 ± 1,1	69,3 ± 0,2	73,5 ± 5,1

3.2. Peszticidek biofelvehetősége és biohosszúhatósága

Kutatásunk során a búza és kukorica által felvett növényvédő szer mennyiségek összehasonlítására, ezáltal pedig a kijutott peszticiddal szembeni toleranciájuk, a felhalmozódás mértékének és helyének vizsgálatára is mód nyílt. A gomba esetében olyan növényvédőszer-kombinációkat és koncentrációkat vizsgáltunk meg, melyeket a gombatermesztésben ténylegesen alkalmaznak. Így a kísérleti eredményeink alapján megállapított biológiailag hozzáférhető és felvehető szermennyiségből következtetni lehet, hogy az alkalmazott módszer, termesztési körülmény a mindennapi életben milyen mértékű élelmiszerbiztonsági kockázattal bír.

A vizsgálataink eredményeire építve az egyes peszticidekre jellemző anyagmérleget állítottunk fel, amely a következő tényezőket tartalmazza:

- A peszticid mennyiségének környezeti hatások révén bekövetkező változása (0. és 21. napon vizsgált talajmintákról extrahált növényvédő szer mennyiségének különbsége).

- A talajban a mikrobiológiai tevékenység hatására degradálódott peszticid mennyisége (steril és kontroll talajmintákról extrahált növényvédő szer mennyiségének különbsége).
- A talajadszorpció mértéke (a növény kultivációs periódusát követően, a növény eltávolítása után a talajról extrahált növényvédő szer mennyisége).
- A növény gyökerében akkumulálódott peszticid mennyisége (21. napon vizsgált búza és kukorica gyökerében mért növényvédőszer-mennyiség).
- A növény zöld részében felhalmozódott mennyiség (21. napon vizsgált búza és kukorica zöld részében mért növényvédő szer mennyisége).

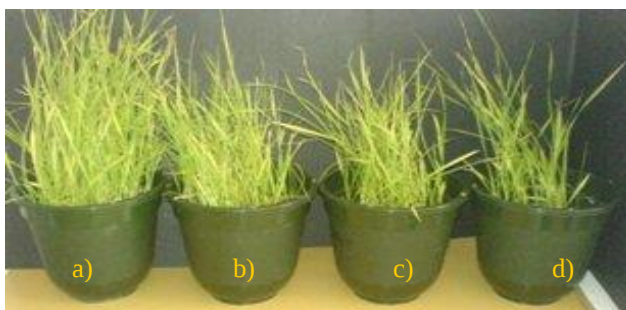
Az egyes növényvédő szerek anyagmérlegének felállítását követően megállapítható, hogy a kijuttatott növényvédő szer mennyiségének legnagyobb részét a növények eltávolítása után a talajról extrahált peszticid mennyisége adja. Ezt követi a környezeti és mikrobiológiai hatások révén degradálódott szer mennyisége, melyet a sötétkontroll, a sterilizált és a növényvel be nem ültetett kontroll talajokra felvitt, 21 nap után visszanyert peszticid mennyiségéből állapítottunk meg. A növény által felvett peszticidmennyiség csak töredéke a hozzáférhető mennyiségnek, mégsem elhanyagolható a haszonnövényeinkben való feldúsulás mértéke. A talajra kijuttatott peszticid egy része természetes úton degradálódik, más része mikrobiális hatásra bomlik el, bizonyos hányada a növényekbe jut, a többi a talajhoz kötődve továbbra is a környezetben marad.

A peszticidek környezeti sorsára vonatkozó anyagmérleget érintő vizsgálataink legfőbb eredményeit az alábbiakban foglalhatjuk össze:

- A kijuttatott peszticid a talaj típusától függően eltérően halmozódott fel az egyes növényi szegmensekben.
- A vizsgált növényvédő szerek biológiailag felvehető mennyisége a vizsgált növénytől, növényi résztől, a peszticid és a talajtípus fizikai és kémiai sajátságaitól függően változott.
- A simazint a búza mindhárom vizsgált talajról felvette: a kijuttatott peszticid 6,6 - 8,1 %-a volt visszamérhető a növényi részekből. A növény föld feletti részében minden esetben több simazint mértünk, mint a gyökérben. A növényi részekben található simazin több mint 90 %-a volt az öntéstalajon és a barna erdőtalajon nevelt búza föld feletti részében. A homoktalajon nevelt búza zöld részéből mértük vissza a legkevesebb simazint, a kijuttatott

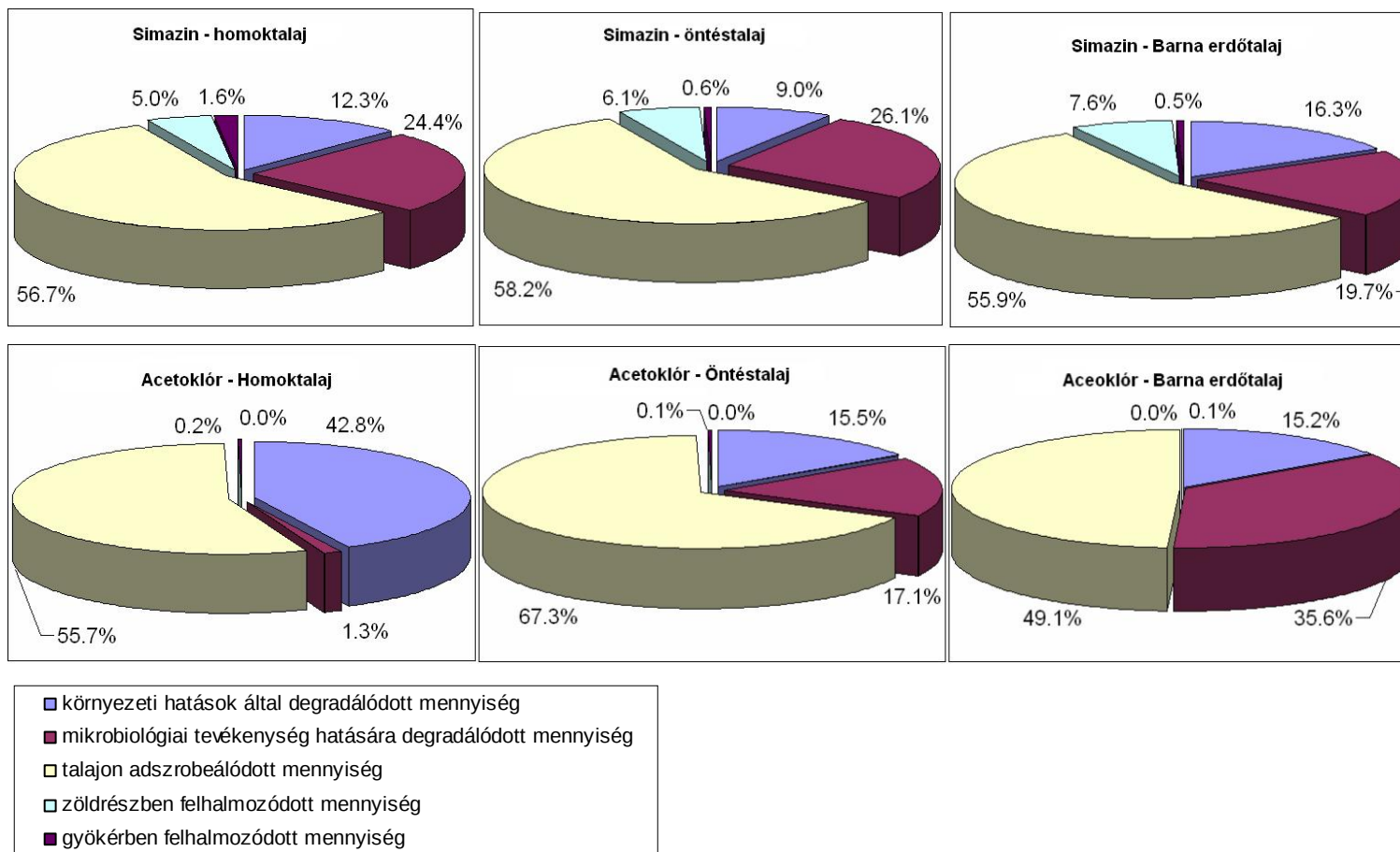
peszticid 5 %-át, de még ez is nagyságrendekkel nagyobb, mint amit a búza a kijuttatott acetoklórból akkumulált. Legnagyobb mennyiségben a homoktalajon nevelt búza zöld részéből mértünk vissza acetoklór: 0,2 %-át a kijuttatott mennyiségnek. Ugyanez az érték az öntéstalajnál 0,1 % volt. A gyökérben csak a barna erdőtalajon nevelt növényekben volt mérhető mennyiségű acetoklór, a zöld növényi részekben nem (36. ábra).

- A kukorica növény gyökerében és zöld részeiben jelentősen nagyobb mennyiségű peszticidet mutattunk ki valamennyi kísérleti mintánál, mint a búza esetében. Ezt jól szemlélteti a pirimikarb biofelvehetőségét és – hozzáférhetőségét bemutató diagram (37. ábra), ahol ugyanolyan körülmények közt, azonos típusú talajon nevelt búza és kukorica által felvett valamint a környezeti hatások által degradált peszticid mennyiségét mutatjuk be.
- A kukorica növény eltávolítása után a talajról extrahált peszticid mennyisége minden esetben kevesebbnek adódott, mint a búza esetében, melynek magyarázatául a növények által felvett peszticid mennyiségekben tapasztalt eltérések szolgálnak.

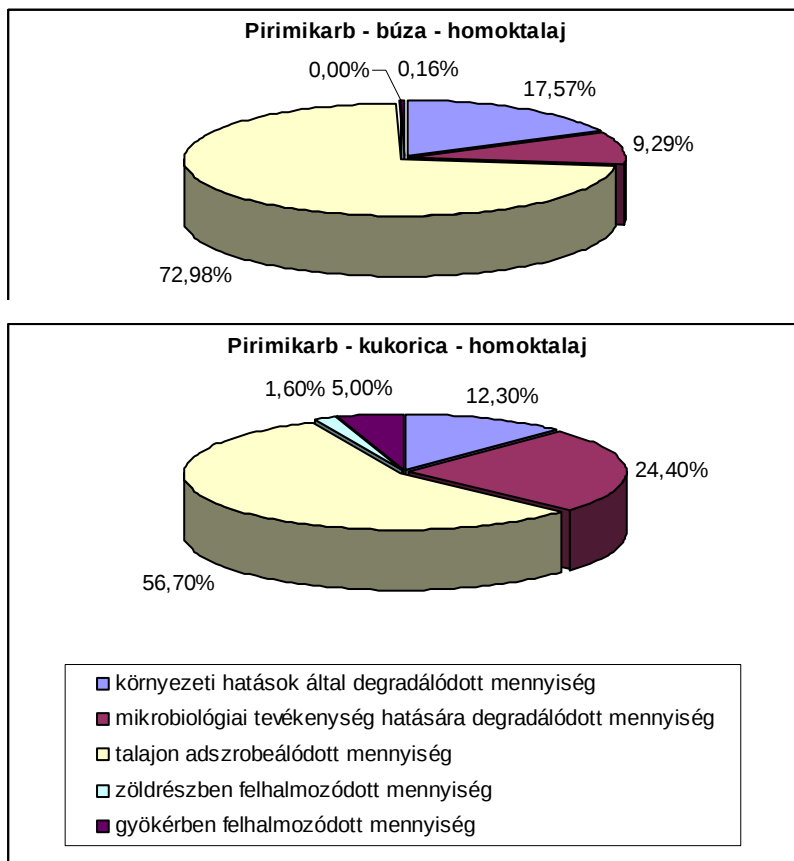


35. ábra: *Eltérő koncentrációjú peszticiddel kezelt talajokon nevelt búza (Triticum aestivum) (a) kontroll; b) 20 ppm; c) 100 ppm; d) 200 ppm).*

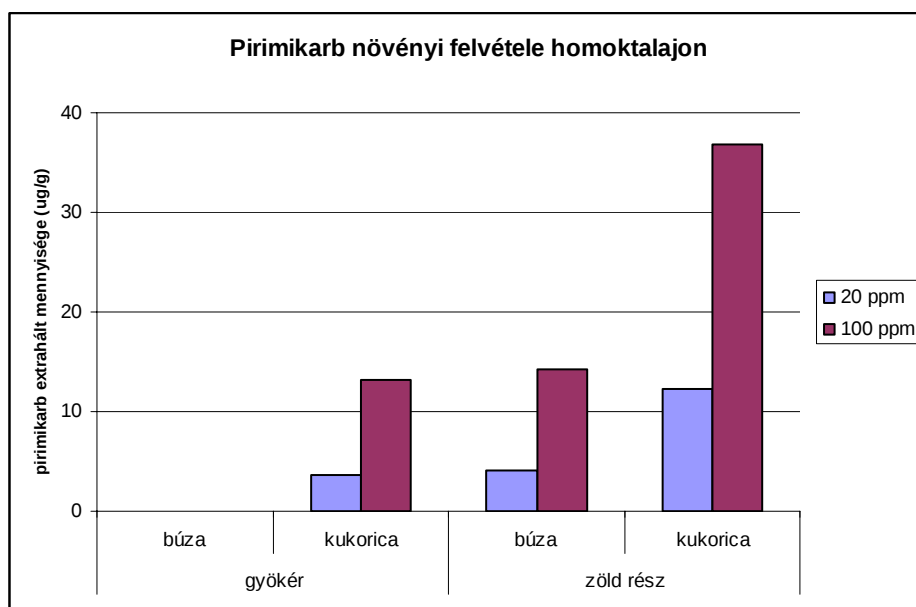
A kísérletek során a felvett peszticid mennyisége és a kijuttatott peszticidkoncentráció (35. ábra) közötti összefüggés vizsgálatakor megállapítottuk, hogy a felvett peszticid mennyisége mindkét növény esetében a kijuttatott peszticid mennyiségével arányosan nőtt. Míg a "100 szem búza" kísérletben a legkisebb koncentrációjú, 20 ppm-es kezelés hatása még nem volt kimutatható, addig a kukorica minden kezelés esetében tartalmazott peszticidet mind a gyökérben, mind a zöld részekben (38. ábra).



36. ábra: Simazin és acetoklór biofelvehetőségének és biohosszáférhetőségének aránya búza (*Triticum aestivum*) esetében.



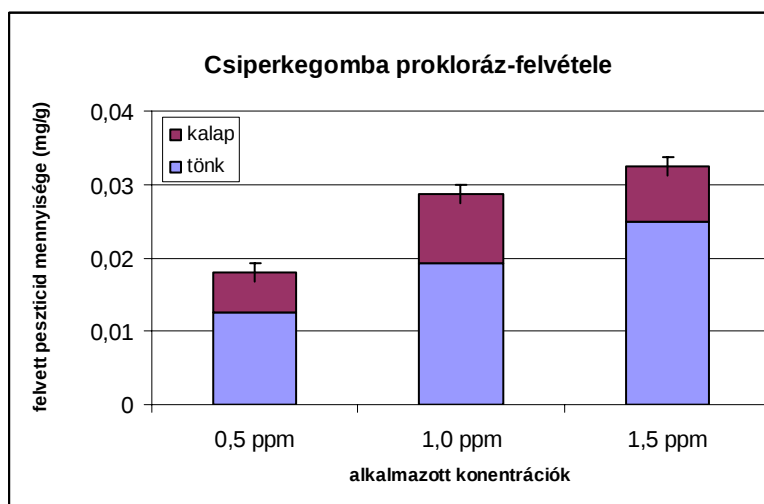
37. ábra: A pirimikarb biofelvehetősége és –hozzáférhetősége homoktalaj esetén.



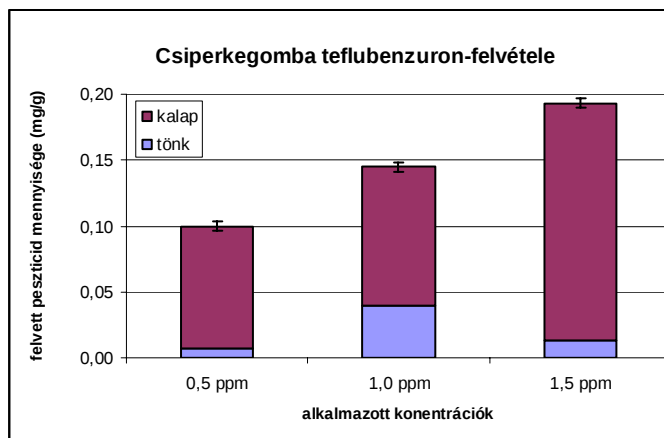
38. ábra: Eltérő koncentrációjú pirimikarb növényi felvétele homoktalajon.

A peszticidek csiperkegombák általi felvételét érintő vizsgálataink legfőbb eredményeit az alábbiakban foglalhatjuk össze:

- A komposztok mindegyikét azonos, 1 ppm koncentrációjú teflubenzuronnal és változó mennyiségű proklorázzal (0,5 – 1,0 – 1,5 ppm) kezeltük.
- A prokloráz a gombakalapban és a tönkben eltérő mértékben halmozódott fel: a tönk és a kalap is kimutatható mennyiségben tartalmazott növényvédő szert, de a kimutatott mennyiség jelentősebb része a gomba tönkjében volt detektálható (39. ábra).
- A gomba által felvett növényvédő szer mennyisége összefüggést mutat az alkalmazott peszticid koncentrációval: a kijuttatott prokloráz mennyiségének növelésével a gombában detektált peszticid mennyisége is egyre nagyobb volt (39. ábra).
- A gombából extrahált teflubenzuron mennyisége az adott koncentrációk esetén átlagosan ötszöröse volt a prokloráznál mért értékeknek. A teflubenzuron a gomba tönkjében és kalapjában eltérően halmozódott fel: a kalapban jelentősen nagyobb mennyiségben detektáltunk, mint a tönkben (40. ábra).

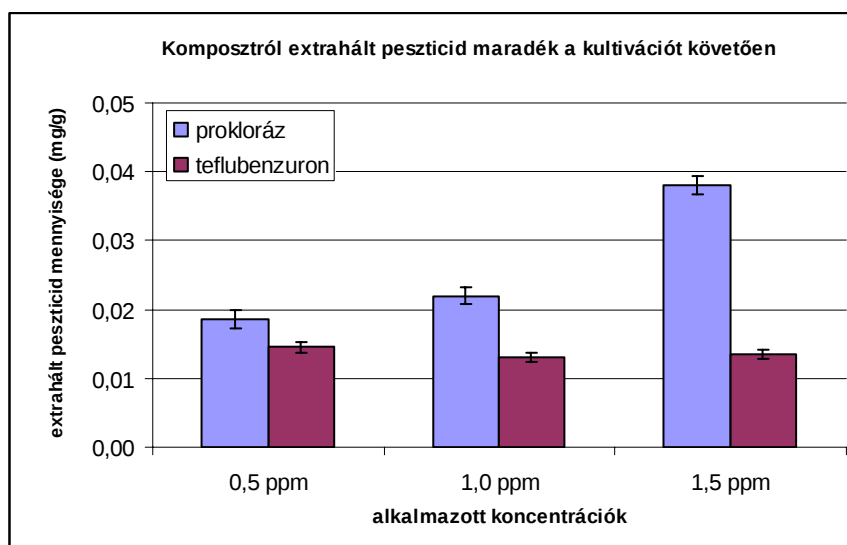


39. ábra: Csiperkegomba eltérő koncentrációjú prokloráz-felvétele.



40. ábra: Csiperkegomba eltérő koncentrációjú teflubenzuron-felvétele.

- A csiperkegomba által felvehető peszticid mennyiségének vizsgálata során nyert eredmények szerint a kultivációs periódus után a gomba alatti komposztból a kijuttatott teflubenzuron mintegy 1 %-a volt kimutatható (41. ábra).
- A kultivációs periódust követően a komposzt peszticidtartalma eltérő volt: a prokloráz volt nagyobb mennyiségben kimutatható, ami összhangban áll a gombák által felvett peszticidmennyiséggel. A teflubenzuron nagyobb mértékben halmozódott fel a gombákban, így érthető, hogy a komposztból kevesebb volt visszamérhető, mint a prokloráz esetén (41. ábra).



41. ábra: A csiperkegomba kultivációját követően, a komposztról extrahált prokloráz és teflubenzuron mennyisége.

Gyakorlati alkalmazás

A peszticidek biológiailag hozzáférhető, valamint felvehető mennyiségének meghatározására kifejlesztett módszer alkalmas a hatékony növényvédelem és a szermaradványoktól mentes élelmiszer-alapanyagok előállításának megvalósításában. Bármely élelmiszeripari cég biztonságosabb élelmiszert képes előállítani, ha az ahhoz szükséges alapanyagok beszerzésénél előnyben részesíti az olyan mezőgazdasági termelőket, ahol a termelés során, illetve a peszticidek alkalmazásánál figyelembe veszik a peszticidek hozzáférhetőségét, valamint kultúrnövényekbe való bejutásának lehetséges mértékét.

4. A peszticidek biohosszáférhetőségét befolyásoló paraméterek vizsgálata

Munkánk során három, jelentősen eltérő karakterű peszticid (diuron, simazin és acetoklór) esetében vizsgáltuk a legfontosabb talajparaméterek (pH, mikrobiális aktivitás, humusztartalom) biohosszáférhetőségre gyakorolt hatását extrakciós modellkísérletekkel, három különböző talajtípus alkalmazásával (homoktalaj, barna erdőtalaj, öntéstalaj).

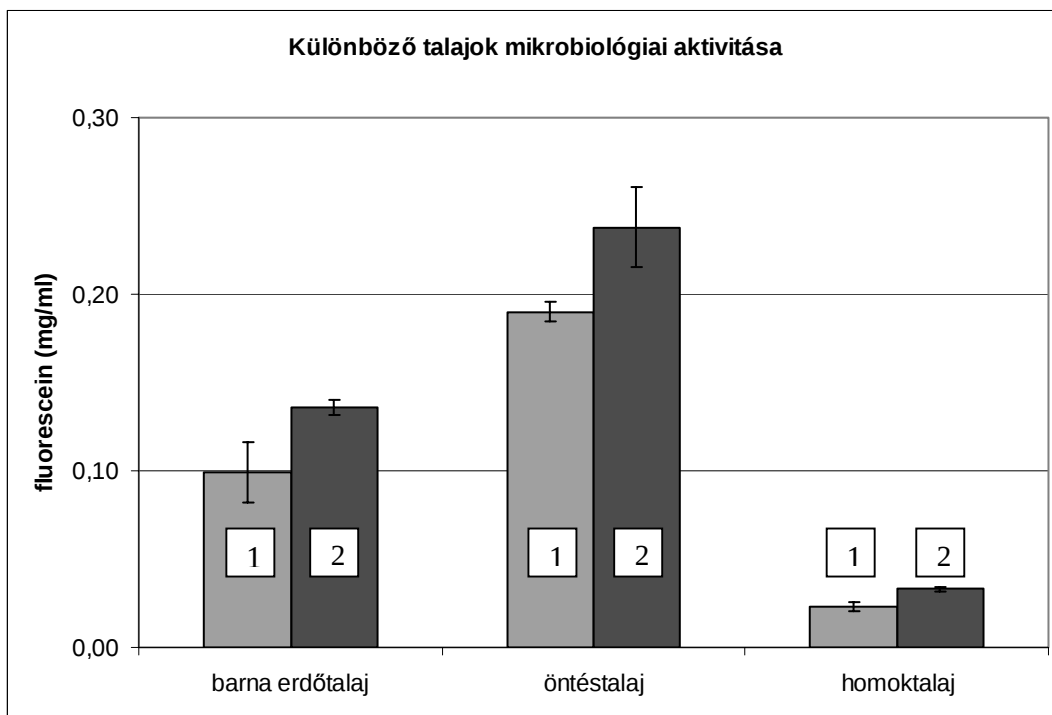
Az eltérő termőtalajok különböző tulajdonságai (mikrobiota, szervesanyag-tartalom, pH-érték) nagyban befolyásolják a hozzáférhető, valamint a felvehető peszticidmennyiséget. Ezek figyelembevétele az optimális, és fogyasztók számára is biztonságos növénytermesztés érdekében nélkülözhetetlen.

4.1. A talaj mikrobiológiai összetételének hatása

A három termőtalaj mikroflórájának feltérképezése légszáraz talajokból vett minták mikrobiológiai tenyésztésével, különböző táptalajokon történt. A minták kioltását követően 4-5 nap inkubációs idő után a különböző mikroba-telepeket Gram festéssel azonosítottuk. Barna erdőtalaj mikrobaközösségének vizsgálata során nutrient táptalajon, 4-5 nap inkubálási idő alatt 5 baktériumfaj tenyésztett ki, Gram festéssel beazonosítottuk, hogy Gram+ és Gram- fajok vegyesen. Martin táptalajon 7 nap inkubálási időt követően minimum 4 különböző gombafaj tenyésztett ki (II. sz. melléklet).

A talajok mikrobiológiai aktivitásának vizsgálati eredményei alapján az öntés- és a homoktalaj aktivitása az első napon, a barna erdőtalajé a harmadik napon bizonyult a legnagyobbaknak. A négy napos inkubálást követően a barna- és az öntéstalaj enzimaktivitása nagyobbak adódott a kiindulási enzimaktivitásnál, a homoktalaj pedig alacsonyabbnak (ez a viszonylag kis mennyiségű szerves anyag gyors lebontása miatt

lehetséges). A további vizsgálatokhoz így a homoktalajt 1 napig inkubáltuk, hogy mikrobiológiai aktivitását optimálisan fokozzuk, míg a barna erdőtalajnál és az öntéstalajnál négy napos inkubációs időt alkalmaztunk (42. ábra).



42. ábra: Különböző talajok mikrobiológiai aktivitása
(1: légszáraz talaj; 2: mikrobiológiai aktív talaj)

22. táblázat: *Peszticidek hozzáférhető mennyisége különböző mikrobiológiai aktivitású talajok esetében*

	extrahálószer	Peszticidek extrahált mennyisége (%)								
		Barna erdőtalaj			Öntéstalaj			Homoktalaj		
		Légszáraz	Mikrob. aktív	sign.	Légszáraz	Mikrob. aktív	sign.	Légszáraz	Mikrob. aktív	sign.
Simazin	metanol	89.39	55.34	**	96.41	62.76	**	71.59	66.41	
	acetát-puffer	80.43	56.62	*	87.81	70.34	**	76.50	71.78	
	CaCl ₂	77.43	64.63	*	85.77	68.99	**	70.63	68.19	
	huminsav	80.53	68.68		91.23	89.42		70.88	85.48	**
Acetoklór	metanol	75.18	20.68	**	59.11	19.01	**	33.76	12.15	*
	acetát-puffer	64.75	25.64	**	77.97	24.18	*	50.66	24.34	**
	CaCl ₂	85.03	28.63	**	81.02	20.46	**	57.11	23.08	**
	huminsav	57.09	29.53	**	73.56	23.72	***	65.46	31.74	**
Diuron	metanol	92.96	34.05	**	86.36	75.21	*	81.05	21.94	**
	acetát-puffer	75.67	27.49	*	65.35	31.54	**	97.86	22.29	***
	CaCl ₂	70.81	30.65	*	68.72	39.37	*	74.39	25.21	*
	huminsav	75.17	32.7	**	73.47	37.08	**	91.12	34.37	**

* A különbség szignifikáns a 0,1-es szignifikancia szinten.

** A különbség szignifikáns a 0,05-ös szignifikancia szinten.

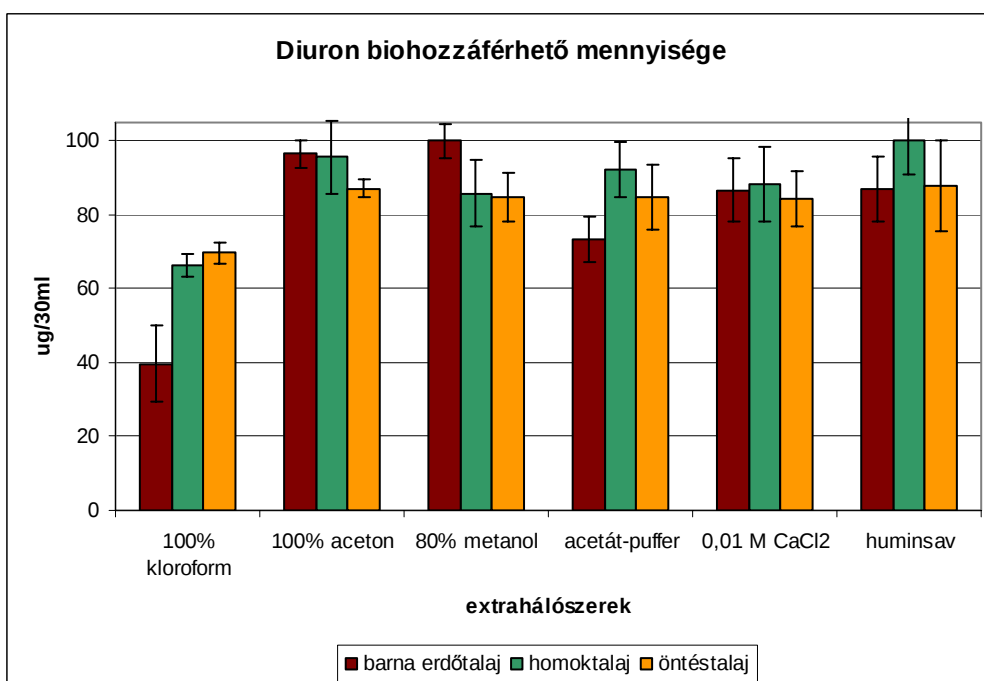
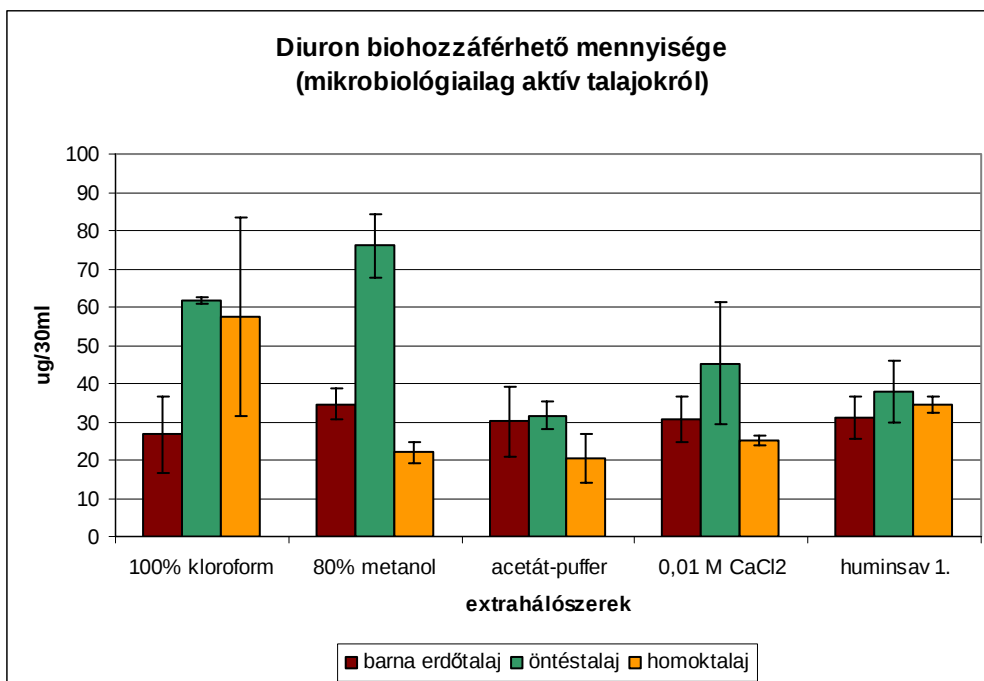
*** A különbség szignifikáns a 0,005-ös szignifikancia szinten.

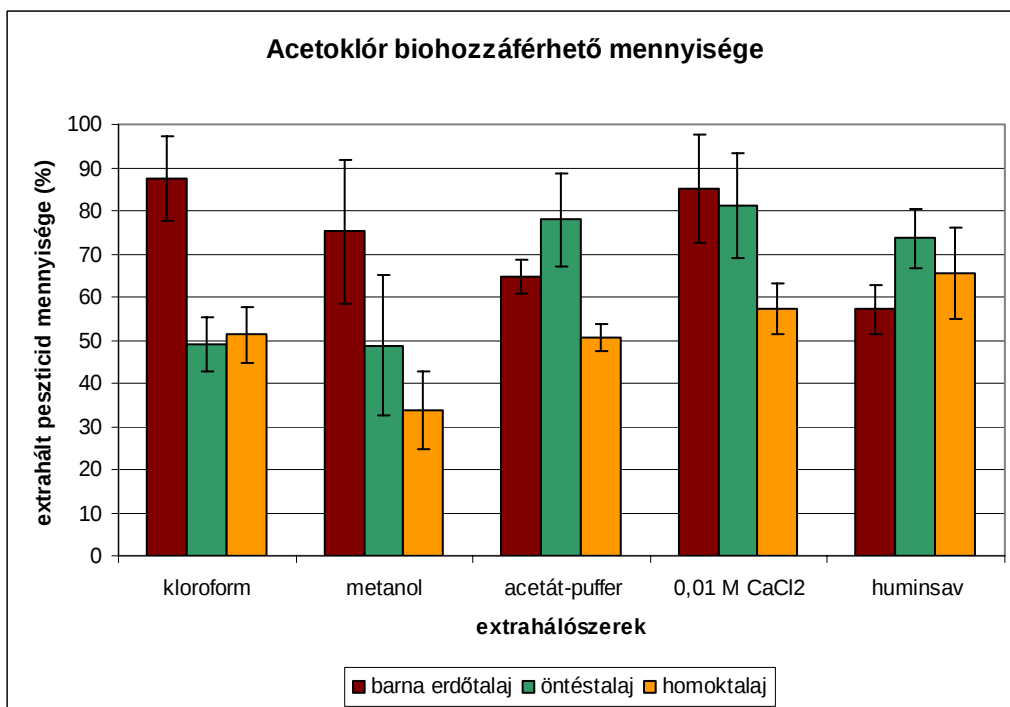
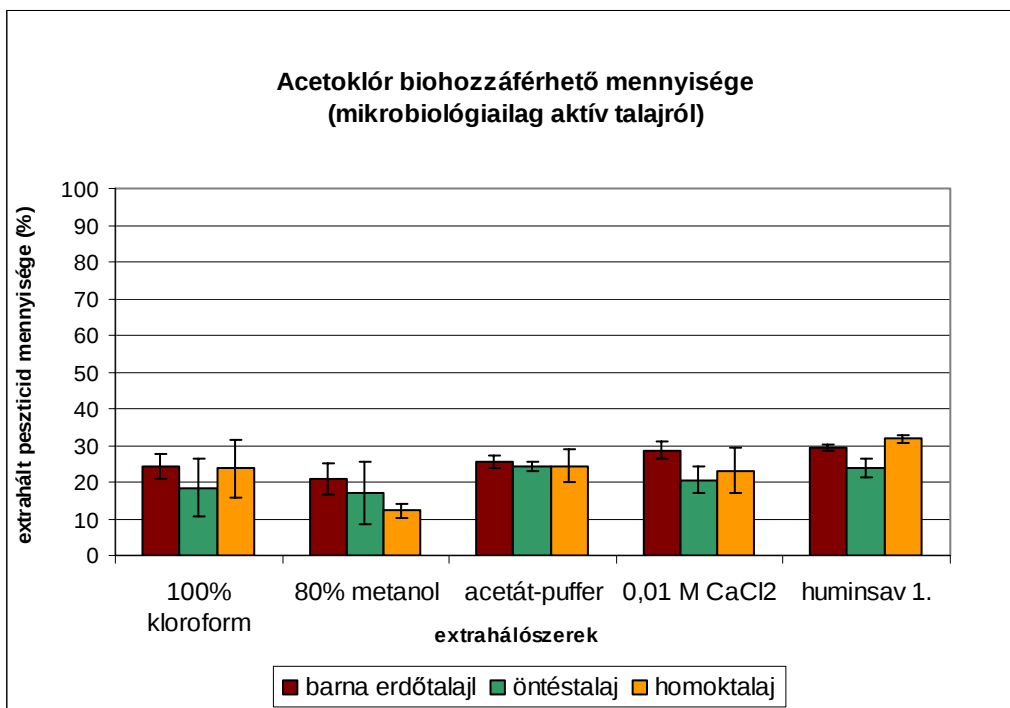
A peszticidek biohosszú élettartamú mennyisége a mikrobiológiailag aktív talajok esetében 20-60 %-kal volt alacsonyabb a légszáraz talajokról kinyert peszticidmennyiséghez viszonyítva mindhárom peszticid és mindhárom talaj vonatkozásában (22. táblázat). Ez a tapasztalat a mikrobák és anyagcseretermékeik jelenlétével magyarázható, melyek, mint nagyméretű szerves vegyületek, növelik a talajon található adszorbeáló felület nagyságát, ezáltal több peszticid kötődését teszik lehetővé a talajokon, így kevesebb válik hozzáférhetővé egyéb élőlények számára.

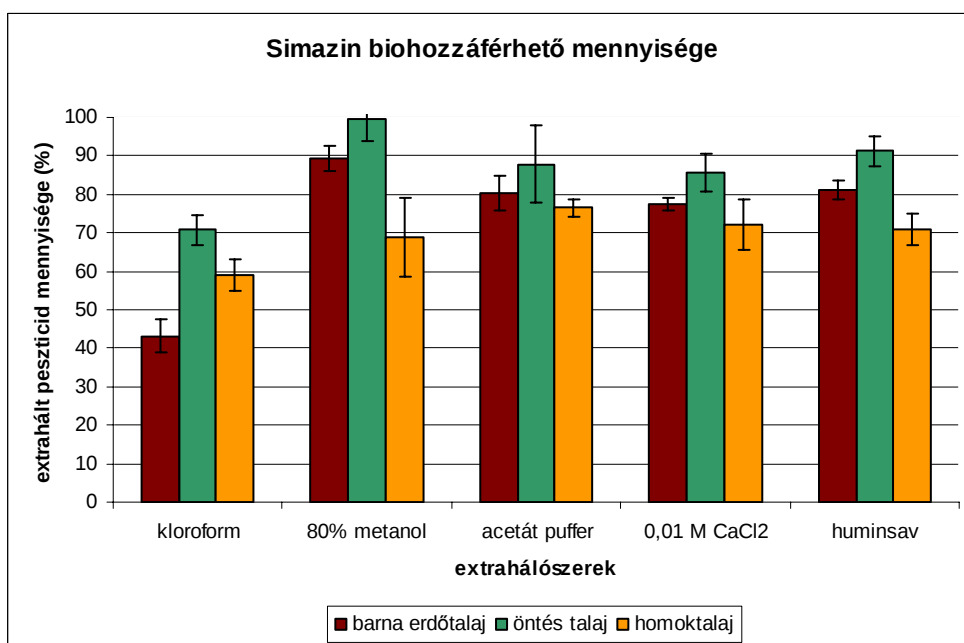
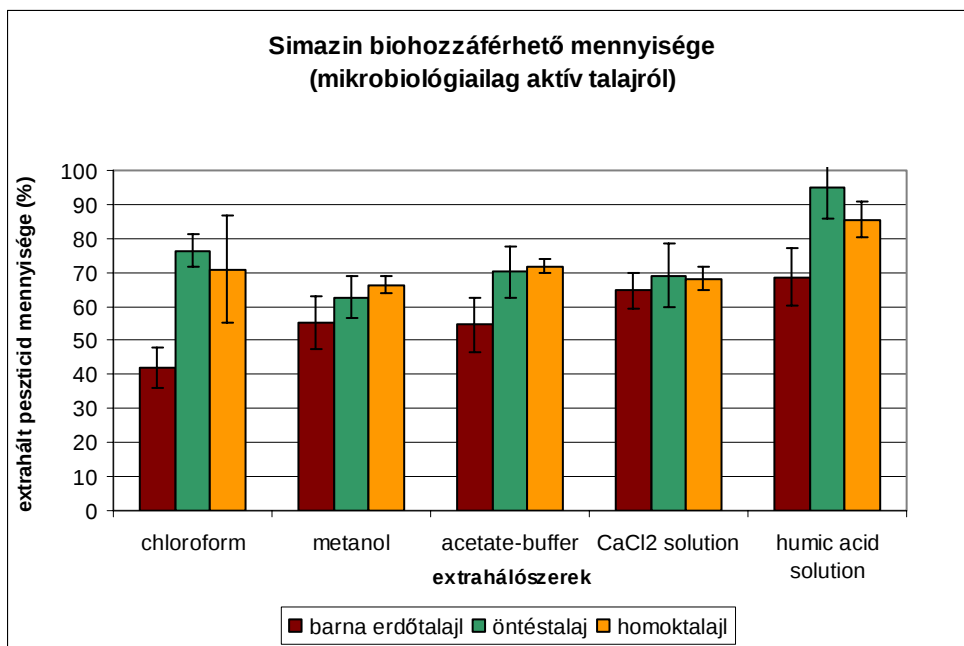
A következőkben bemutatásra kerülő diagramokon megfigyelhető, hogy a diuron és az acetoklór hozzáférhető mennyisége fordítottan arányos a talajok mikrobiológiai aktivitásával (43. ábra): minél aktívabb a talaj mikroflórája, annál kevesebb peszticid extrahálható róla. A kiindulási peszticid mennyiség 65 – 95 %-a volt visszanyerhető a légszáraz talajok esetében, míg a mikrobiológiailag aktív talajokról jóval kevesebb, átlagosan 40 %. Megállapítható, hogy a mikrobiológiailag aktív talajok több acetoklórt és diuront képesek adszorbeálni mint a légszáraz talajok, mivel a kiindulási mennyiségnek csupán 12 – 31 %-át kaptuk vissza az extrakciót követően.

Simazinnál hasonló tendenciák voltak megfigyelhetők, viszont az előbb említett különbségek kevésbé kifejezetten érvényesülnek.

Minden esetben kevesebb peszticidet tudtunk kinyerni a mikrobiológiailag aktív talajról, mint a légszáraz mintákról. A talajmikrobák és bomlástermékeik tehát valóban extra adszorbeáló felületet jelenthetnek a peszticidek számára. Kísérleti eredményeinket összegezve megállapítható, hogy minél aktívabb a talaj mikroflórája, annál kevesebb peszticid válik hozzáférhetővé az adszorpció folyamatok előtérbe kerülése következtében. Az egyes peszticidek hozzáférhető mennyiségének becslésekor tehát lényeges, hogy a talajok ezen fontos paraméterét számításba vegyük.







43. ábra: Különböző peszticidek biofelvehető mennyisége eltérő mikrobiológiai aktivitású talajok esetén.

4.2. A talaj humusztartalmának hatása

Mindhárom vizsgált talajtípus esetében a szervesanyag-tartalom növekedésével fordítottan arányosnak adódott a hozzáférhető peszticidek mennyisége. A magasabb szervesanyag-tartalmú talajok nagyobb mennyiségű peszticid megkötésére alkalmasak, ami a szerves vegyületek (fulvosavak, huminsavak, fehérjék, mikrobák és anyagcseretermékeik) jelenlétének köszönhető adszorbeáló felület-növekedéssel magyarázható.

A talajok szervesanyag-tartalmát a barna erdőtalaj esetében 33 %, 114 %, 181 %-kal, a homoktalajnál 40 %, 80 %, 140 %-kal míg az öntéstalajnál 50 %, 94 %, 122 %-kal növeltük az eredeti szervesanyag-tartalomhoz képest, melyet az 5. táblázat szemléltet. A hozzáadott szerves-anyag hatására kevesebb peszticid volt extrahálható a talajokról mindhárom peszticid esetében a vizes alapú extrahálószer (acetát-puffer, CaCl_2 -oldat, huminsav-oldat) alkalmazásakor. Az acetoklór barna erdőtalajról való extrahálásakor a 30 %-kal növelt szervesanyag-tartalom hatására 40 %-kal kevesebb peszticidet extrahált a puffer-oldat, viszont a további szervesanyag-tartalom növelés hatására csupán pár százalékkal kötött meg több peszticidet a vizsgált talaj. A kalcium-klorid-oldat és a huminsav-oldat esetében is hasonló tendencia volt megfigyelhető. A szerves oldószerek (kloroform, metanol) közül a kloroformmal extrahált peszticidmennyiség-csökkenés a homoktalajnál nagymértékben függ a talajminta szervesanyag-tartalmától, barna erdőtalajnál már alacsonyabb a korreláció a két paraméter között, míg az öntéstalajnál nem tapasztaltunk összefüggést. A metanollal extrahált acetoklór mennyisége viszont a többi oldószernél megfigyelttel ellentétben a szervesanyag-tartalom növekedéssel arányosan nőtt (22. táblázat).

A simazin esetében a kloroform és a vizes alapú extrahálószer a talajok szervesanyag-tartalmának növelésének hatására kevesebb peszticidet oldottak le a talajmintákról. Ez a tendencia az öntéstalaj mintáiról vizes alapú oldószerekkel extrahált simazin esetén kiemelkedő: puffer-oldattal 44,5 %-kal, kalcium-klorid-oldattal 29,0 %-kal, míg huminsav-oldattal 53,5 %-kal kevesebb peszticid volt leoldható a 122 %-kal megnövelt szervesanyag-tartalmú talajokról, mint az eredeti szervesanyag-tartalommal rendelkező mintákról. Az öntés- és a barna erdőtalaj mintáinál a metanol az acetoklórnál tapasztaltakhoz hasonlóan ebben az esetben is azonos extrakciós hatékonyságú volt a szervesanyag-tartalomtól függetlenül, míg a homoktalajnál a szervesanyag-növelés hatására a leoldható simazin mennyisége nőtt (22. táblázat).

A diuron leoldható mennyisége szoros összefüggést mutatott a talajok szervesanyag-tartalmának változásával: a metanolt kivéve, mind a négy extrahálószer alkalmazása során a talajok szervesanyag-tartalmának növelése hatására nagyobb mennyiségű diuron volt extrahálható.

Az egyes extrahálószerrek egymáshoz viszonyított hatékonyságának aránya a szervesanyag-tartalom változásakor nagyrészt változatlan volt. Egy-két kivételtől eltekintve megállapítható, hogy a talajok szervesanyag-tartalma hatással van a hozzáférhető peszticid mennyiségére. A pontos mérési adatokat és a számolt szórás-értékeket a 23. táblázat összesíti.

23. táblázat: Talajok szervesanyag-tartalmának hatása a peszticidek hozzáférhető mennyiségére

		Extrahált peszticid mennyisége (%)								
		OMC (%)								
			kloroform	metanol	puffer	CaCl ₂	huminsav			
Acetoklór	Barna erdőtalaj	2,1	72,3 ± 2,6	71,1 ± 0,2	54,5 ± 12,4	61,2 ± 4,2	35,9 ± 5,6			
		2,8	81,5 ± 3,4	82,7 ± 5,4	32,2 ± 3,9	34,6 ± 6,3	27,6 ± 1,1			
		4,5	62,2 ± 3,9	77,2 ± 4,4	26,2 ± 8,0	30,7 ± 2,5	28,2 ± 2,9			
		5,9	54,0 ± 5,8	87,5 ± 3,3	24,3 ± 2,3	23,0 ± 3,4	57,5 ± 7,0			
	Öntéstalaj	3,2	57,5 ± 7,0	32,3 ± 9,0	73,7 ± 6,9	63,2 ± 6,9	60,7 ± 2,6			
		4,8	57,9 ± 5,7	64,1 ± 1,6	39,9 ± 4,0	38,9 ± 5,8	37,9 ± 4,2			
		6,2	57,4 ± 0,4	79,4 ± 8,0	44,6 ± 0,9	37,2 ± 1,5	36,5 ± 4,6			
		7,1	57,4 ± 1,9	52,4 ± 0,1	43,4 ± 5,5	45,9 ± 5,3	33,3 ± 6,2			
	Homoktalaj	0,5	27,2 ± 5,0	20,3 ± 6,3	53,8 ± 2,2	27,8 ± 4,3	57,6 ± 8,9			
		0,7	27,0 ± 3,0	44,3 ± 2,5	23,7 ± 0,6	31,0 ± 1,1	28,4 ± 3,1			
		0,9	23,2 ± 0,5	36,7 ± 1,3	26,3 ± 0,7	17,0 ± 1,2	25,4 ± 4,3			
		1,2	19,5 ± 0,6	41,7 ± 5,9	18,2 ± 1,5	16,7 ± 1,3	20,3 ± 0,3			
Simazin	Barna erdőtalaj	2,1	42,50 ± 5,0	90,1 ± 2,5	80,2 ± 4,0	77,4 ± 1,6	79,4 ± 1,3			
		2,8	27,2 ± 2,0	96,5 ± 6,0	51,6 ± 1,8	46,9 ± 2,4	49,2 ± 2,1			
		4,5	17,2 ± 5,7	93,0 ± 8,6	50,8 ± 5,3	43,9 ± 3,3	40,2 ± 0,3			
		5,9	20,2 ± 2,9	92,4 ± 6,9	43,5 ± 4,2	37,5 ± 0,9	36,9 ± 1,3			
	Öntéstalaj	3,2	70,8 ± 4,0	96,4 ± 2,3	93,3 ± 4,7	85,8 ± 4,9	91,2 ± 3,9			
		4,8	43,6 ± 6,1	98,0 ± 1,3	61,7 ± 1,6	71,2 ± 4,9	71,8 ± 1,2			
		6,2	48,5 ± 6,6	93,2 ± 1,04	64,8 ± 2,5	66,0 ± 2,8	69,0 ± 1,5			
		7,1	48,2 ± 8,0	94,7 ± 0,87	51,8 ± 1,4	60,9 ± 7,8	59,4 ± 2,4			
	Homoktalaj	0,5	59,0 ± 4,2	76,9 ± 7,29	76,5 ± 2,2	72,2 ± 8,1	52,5 ± 3,4			
		0,7	41,1 ± 7,9	71,4 ± 3,82	51,3 ± 4,3	51,3 ± 2,7	70,9 ± 4,1			
		0,9	45,2 ± 4,1	93,5 ± 4,73	65,3 ± 5,7	59,1 ± 0,6	59,4 ± 2,8			
		1,2	42,4 ± 4,8	88,9 ± 4,75	56,3 ± 3,2	47,4 ± 1,5	50,7 ± 1,3			

		OMC (%)		Extrahált peszticid mennyisége (%)					
				kloroform	metanol	puffer	CaCl ₂	huminsav	
Diuron	Barna erdőtalaj	2,1		56,4 ± 3,3	93,0 ± 10,1	75,7 ± 4,0	70,8 ± 2,2	75,2 ± 3,7	
		2,8		44,7 ± 6,3	91,0 ± 8,1	27,0 ± 2,1	25,8 ± 5,2	24,6 ± 0,6	
		4,5		24,8 ± 7,4	86,1 ± 11,8	6,5 ± 1,1	4,2 ± 2,4	3,0 ± 0,6	
		5,9		14,7 ± 0,1	65,8 ± 13,6	2,3 ± 0,4	1,8 ± 0,5	2,3 ± 0,5	
	Öntéstalaj	3,2		74,7 ± 8,4	86,4 ± 1,9	65,4 ± 2,2	68,7 ± 0,9	73,5 ± 5,0	
		4,8		47,8 ± 9,5	83,0 ± 8,8	17,8 ± 3,6	15,1 ± 2,2	17,8 ± 3,8	
		6,2		42,1 ± 1,7	92,1 ± 0,4	10,5 ± 1,2	15,4 ± 1,2	14,1 ± 1,5	
		7,1		38,1 ± 3,3	97,6 ± 0,1	5,8 ± 1,8	9,4 ± 0,9	12,1 ± 1,6	
	Homoktalaj	0,5		79,3 ± 8,1	81,1 ± 11,1	97,9 ± 4,8	46,9 ± 1,0	91,1 ± 4,0	
		0,7		16,4 ± 0,8	65,4 ± 9,1	37,0 ± 2,8	24,1 ± 7,0	26,1 ± 7,6	
		0,9		22,9 ± 3,2	73,8 ± 2,9	19,0 ± 4,6	18,0 ± 1,9	14,7 ± 1,0	
		1,2		16,4 ± 2,2	66,1 ± 8,1	14,7 ± 0,8	14,6 ± 0,6	13,3 ± 0,5	

* - A különbség szignifikáns a 0,05 szinten (2-tailed)

** - A különbség szignifikáns a 0,01 szinten (2-tailed)

4.3. A talaj pH értékének hatása

Az egyes peszticidek karakterüktől függően, savas vagy bázikus jellegükből adódóan eltérő mértékben adszorbeálódnak a különböző pH-értékű talajokhoz. A bázikus jellegű peszticidek (pl.: simazin) savanyú közegben protont vesznek fel, és kationként viselkednek, semleges és lúgos talajokban viszont nincsenek ionos állapotban, azért jóval gyengébben adszorbeálódnak.

A fenti talajparaméterek peszticidekre gyakorolt hatásának beható tanulmányozása hozzájárulhat a talajdegradáció és számos ipari, illetve antropogén tevékenység által okozott savasodás és egyéb talajromlási folyamat növénytermesztésre gyakorolt hatásának megértéséhez, valamint a komplex környezeti körülmények közötti hatékony növényvédelmi és gazdaságos növénytermesztési technológiák kidolgozásához.

Vizsgálati eredményeink eltérést mutattak a különböző pH-értékű talajminták hozzáférhető peszticid mennyisége esetén. Az eredmények értelmezéséhez az egyes peszticidek különböző pH-értéken való stabilitását és oldószerekkel való kölcsönhatásait is figyelembe kell venni, ami azonban jóval bonyolultabb összefüggésekhez vezet.

Az acetoklór talajról való extrahálhatóságában markáns különbséget okozott a talaj pH-értékének változtatása. A pH-érték emelése során szignifikánsan csökkent a hozzáférhető acetoklór mennyisége, kivéve a homoktalaj esetén, kloroformmal és

metanollal való extrakciókor. A barna erdőtalajról kloroformmal és acetát-pufferrel a pH-érték emelésével egyre több simazin volt extrahálható. Ezzel szemben metanol és huminsav-oldat alkalmazásakor a pH-érték emelésével arányosan csökkent a hozzáférhető simazin mennyisége. Ez utóbbi tendencia volt megfigyelhető valamennyi öntés- és homoktalaj mintáknál mind az 5 alkalmazott extrahálószer esetén. A talajok pH-értékének változtatása nem eredményezett jelentős különbséget a diuron extrakciója során. Ez alól kivételt az öntéstalaj kloroformmal valamint a homoktalaj vizes alapú oldószerekkel való extrahálása (puffer, CaCl_2 , huminsav) jelentett. Ezen 3 oldószer alkalmazásakor a hozzáférhető diuron mennyisége a pH-érték emelésével arányosan nőtt (24. táblázat).

24. táblázat: Talajok pH-értékének hatása a peszticidek hozzáférhető mennyiségére

		Extrahált peszticid mennyisége (%)									
		pH	kloroform	metanol	puffer	CaCl_2	huminsav				
Acetoklór	Barna erdőtalaj	5,52	81,1 ± 3,2	33,9 ± 1,2	61, ± 6,7	62,70 ± 2,01	68,58 ± 4,62	** (-0,875)	** (-0,839)	** (-0,789)	** (-0,884)
		5,91	83,0 ± 2,5	35,8 ± 2,1	63,5 ± 0,5	67,82 ± 3,91	58,37 ± 7,78				
		6,60	82,9 ± 1,4	36,6 ± 4,3	21,5 ± 0,1	60,39 ± 0,59	59,06 ± 7,22				
		7,03	27,6 ± 1,5	18,1 ± 0,1	59,1 ± 9,6	33,24 ± 3,61	32,91 ± 3,73				
		7,66	17,1 ± 2,8	16,0 ± 1,4	41,4 ± 1,9	30,10 ± 2,03	8,77 ± 0,22				
	Öntéstalaj	7,02	83,7 ± 4,4	40,6 ± 1,2	58,2 ± 0,3	64,40 ± 0,08	81,22 ± 7,80	** (-0,783)	* (-0,632)	** (-0,816)	** (-0,784)
		7,44	93,7 ± 5,6	53,9 ± 1,0	53,9 ± 3,22	44,07 ± 5,56	64,33 ± 6,07				
		8,18	80,2 ± 9,2	53,3 ± 3,1	42,5 ± 5,3	50,15 ± 9,41	72,25 ± 6,88				
		8,62	32,8 ± 2,0	27,5 ± 8,3	38,8 ± 1,0	34,24 ± 0,08	37,89 ± 7,42				
		8,70	27,1 ± 3,3	13,4 ± 0,2	47,4 ± 1,3	24,64 ± 5,64	54,81 ± 2,97				
	Homoktalaj	5,51	28,8 ± 6,4	25,8 ± 0,3	68,2 ± 0,6	34,76 ± 0,28	70,03 ± 1,20	** (-0,929)	** (-0,905)	** (-0,805)	* (-0,719)
		6,07	34,3 ± 0,3	24,4 ± 0,5	63,5 ± 0,5	32,31 ± 0,28	68,52 ± 0,46				
		6,53	30,7 ± 5,0	23,3 ± 5,1	53,8 ± 2,2	27,80 ± 4,32	57,62 ± 8,86				
		7,32	35,5 ± 0,2	24,3 ± 1,3	47,8 ± 1,1	26,62 ± 0,21	49,48 ± 0,42				
		7,71	33,4 ± 0,4	23,1 ± 0,1	36,9 ± 0,5	25,24 ± 0,07	53,89 ± 0,92				
Simazin	Barna erdőtalaj	5,52	40,3 ± 2,1	98,0 ± 2,2	57,5 ± 7,4	88,15 ± 5,20	85,88 ± 1,13	** (+0,828)	** (-0,906)	** (+0,932)	** (-0,719)
		5,91	23,9 ± 1,0	96,5 ± 3,6	72,5 ± 3,0	95,29 ± 2,43	86,84 ± 4,04				
		6,60	38,8 ± 4,2	91,8 ± 3,4	77,2 ± 4,6	84,34 ± 2,40	84,33 ± 3,95				
		7,03	67,7 ± 3,2	64,0 ± 2,0	84,7 ± 0,6	85,93 ± 5,07	83,54 ± 2,99				
		7,66	78,0 ± 1,3	61,1 ± 5,1	52,3 ± 7,8	75,18 ± 5,85	78,27 ± 2,86				
	Öntéstalaj	7,02	93,8 ± 1,9	91,9 ± 3,0	89,3 ± 2,8	88,77 ± 6,09	95,52 ± 3,38	** (-0,625)	** (-0,751)	** (-0,804)	** (-0,813)
		7,44	87,5 ± 3,7	92,7 ± 2,6	84,7 ± 4,6	93,17 ± 7,09	94,73 ± 4,74				
		8,18	97,9 ± 0,6	93,2 ± 4,5	84,6 ± 6,8	81,88 ± 4,83	70,74 ± 2,68				
		8,62	83,7 ± 9,7	29,9 ± 6,3	28,0 ± 3,1	29,03 ± 2,95	21,57 ± 0,74				
		8,70	60,3 ± 0,4	20,0 ± 0,1	26,9 ± 0,9	26,83 ± 6,09	22,93 ± 3,09				
	Homoktalaj	5,51	99,3 ± 0,7	95,7 ± 0,6	99,0 ± 0,7	95,15 ± 0,71	87,68 ± 0,71	** (-0,969)	** (-0,844)	** (-0,982)	** (-0,915)
		6,07	93,6 ± 0,7	96,9 ± 0,7	93,9 ± 0,7	96,92 ± 0,71	77,89 ± 0,71				
		6,53	88,2 ± 0,7	88,2 ± 0,7	84,8 ± 0,7	83,16 ± 0,71	71,75 ± 0,71				
		7,32	76,7 ± 0,7	86,2 ± 0,7	59,8 ± 0,7	72,97 ± 0,71	78,85 ± 0,71				
		7,71	74,7 ± 0,7	65,9 ± 0,7	53,1 ± 0,7	67,50 ± 0,71	70,82 ± 0,71				

Extrahált peszticid mennyisége (%)							
	pH	kloroform	kloroform	kloroform	kloroform	kloroform	
Diuron	Barna erdőtalaj	5,52	63,5 ± 0,1	64,3 ± 4,9	94,9 ± 0,1	72,59 ± 0,09	75,80 ± 1,68
		5,91	65,0 ± 0,1	73,9 ± 2,9	73,6 ± 0,1	71,25 ± 0,00	75,55 ± 0,01
		6,60	63,2 ± 0,5	64,6 ± 0,3	73,5 ± 0,1	71,41 ± 0,62	82,68 ± 0,02
		7,03	62,6 ± 3,6	87,9 ± 4,3	75,5 ± 1,0	74,69 ± 0,08	73,16 ± 3,90
		7,66	65,1 ± 1,1	79,5 ± 9,4	75,8 ± 1,0	74,05 ± 0,00	71,59 ± 0,11
	Öntéstalaj	7,02	63,6 ± 1,6	87,3 ± 5,8	85,3 ± 11,9	74,36 ± 1,38	92,44 ± 3,28
		7,44	62,2 ± 2,3	73,5 ± 4,0	91,3 ± 6,5	85,93 ± 11,01	92,44 ± 0,88
		8,18	62,5 ± 3,0	96,3 ± 5,1	94,8 ± 2,8	95,57 ± 4,90	89,08 ± 2,41
		8,62	73,4 ± 3,9	87,4 ± 4,7	89,0 ± 4,9	84,64 ± 4,37	98,73 ± 1,71
		8,70	72,4 ± 0,7	99,2 ± 15,8	83,3 ± 4,7	84,74 ± 6,22	87,75 ± 6,24
	Homoktalaj	5,51	49,1 ± 0,7	96,8 ± 0,7	92,0 ± 0,6	84,75 ± 3,58	73,11 ± 0,71
		6,07	41,0 ± 0,7	94,8 ± 0,6	82,6 ± 0,7	78,12 ± 0,71	58,94 ± 0,71
		6,53	55,3 ± 0,7	94,3 ± 1,3	87,3 ± 0,7	72,63 ± 0,71	48,84 ± 0,71
		7,32	56,4 ± 0,7	95,0 ± 0,6	82,0 ± 0,7	83,71 ± 0,71	83,95 ± 0,71
		7,71	55,1 ± 0,7	95,4 ± 0,3	68,9 ± 0,7	96,56 ± 0,64	64,41 ± 0,71

* - A különbség szignifikáns a 0,05 szinten (2-tailed)

** - A különbség szignifikáns a 0,01 szinten (2-tailed)

V. Összefoglalás

Az agrotechnológiában gyakran alkalmazott peszticidek kémiai sajátságainak, biológiai hatásmechanizmusának, illetve perzisztenciája feltárásának számos kutatás kiemelt figyelmet szentelt, melynek köszönhetően átfogó tudományos eredmények állnak rendelkezésre. A peszticidek degradációs termékei tulajdonságainak, környezeti viselkedésének, biológiai rendszerekbe való bekerülése esélyének és lehetséges biológiai hatásának vizsgálata szintén kiemelkedő fontosságú kellene, hogy legyen, hiszen ezen sajátságok, folyamatok a környezeti és ökotoxikológiai vonatkozásaikban döntő szerepet játszanak.

A növényvédő szerek viselkedését befolyásoló különböző környezeti tényezők közül a fotolitikus degradációt tanulmányoztuk behatóan, feltártuk számos peszticid lehetséges bomlási útvonalát, modelleztük a degradációs termékek biológiai hatását, toxicitását illetve, vizsgáltuk az alapvető talajparaméterek (fémtartalom, szervesanyag-tartalom) degradációra gyakorolt hatásának mértékét. Ezen túlmenően összehasonlító elemzéseket végeztünk eltérő szerkezetű peszticidek biológiailag hozzáférhető, illetve felvehető mennyiségei vonatkozásában eltérő talajtípusokon, valamint vizsgáltuk bizonyos talajparaméterek (pH, szervesanyag-tartalom) e folyamatokra gyakorolt hatását.

A növények peszticidfelvételének átfogó jellemzéséhez elengedhetetlen a minél sokrétűbb és összehasonlító jellegű vizsgálatok véghezvitele. A biofelvehetőségből származtatható peszticid akkumuláció mértéke indokoltá teszi a tudatos agrotechnológiai alkalmazások előterbe helyezését, mellyel csökkenthetővé válhat a kijuttatott növényvédő szerek biofelvehetősége, illetve biohosszútartóssága.

1. A vizsgálataink körébe 7 peszticidet vontunk be (simazin, karbendazim, acetoklór, EPTC, klórpirifosz, diuron, atrazin), melyek feltételezett fotolitikus degradációs útvonalait a keletkező degradációs termékek GC-MS, illetve HPLC-MS analízisét követően állítottuk fel. A főbb átalakulási lépéseket a 25. táblázat összesíti.

25. táblázat: A vizsgált peszticidek fotoátalakulásának főbb lépései.

	Vegyület neve	Főbb átalakulási lépések	Termékek száma
1.	Karbendazim	demetileződés, dehidroxileződés, dekarboxileződés, dezaminálódás, gyűrűnyílás	6
2.	Acetoklór	éterkötés-hasadás, deklórozás, dihidroxileződés, deacileződés, demetileződés	7
3.	Simazin	demetileződés, dezetileződés, dehidroxilezés, deklórozás	6
4.	Klórpirifosz	dezetileződés, deklórozás	5
5.	EPTC	demetileződés, tioetil-és propionil-csoport hasadása	6
6.	Atrazin	deklórozás, hidroxileződés, demetileződés, dezetileződés	3
7.	Diuron	deklórozás, hidroxileződés, -CO-vesztés, dimetilamin-vesztés	6

- Az eddig nem, vagy kevésbé leírt specifikus fotodegradációs termékek feltárása olyan szennyezők létezésének lehetőségére hívja fel a figyelmet, amelyek az elővigyázatosság elve alapján potenciális veszélytényezőként kezelendők, illetve információt szolgáltathatnak a másodlagos környezetterhelésre vonatkozóan. A fotodegradáció alkalmával képződő termék analitikai vizsgálata, az egyedi bomlási útvonalak feltárása újdonságnak számít.
2. A fotoindukált bomlás során keletkezett termékek toxicitásának felmérése céljából mikrobiológiai tesztkísérleteket valósítottunk meg 6 gyakori talaj mikroorganizmus tesztfajként való alkalmazásával.
- A potenciális biológiai hatást modellező mikrobiológiai tesztvizsgálatok során igazoltuk, hogy a klórpirifosszal szemben legérzékenyebb a *Mycobacterium phlei*, míg a *Pseudomonas fluorescens*, és a *Bacillus subtilis* a köztitermékkel szemben mutat jelentős érzékenységet.

- A karbendazim mikrobagátló hatása a *Trichoderma harzianum* és a *Fusarium oxysporum* gombafajok esetén csökkenő intenzitással érvényesül a fotodegradáció előrehaladtával.
 - A vizsgált talajmikrobák mindegyike az acetoklór alapvegyülettel és a bomlástermékeivel szemben is érzékenységet mutat.
 - Egyes peszticideknél jelentős változást idéz elő a végbemenő fotobomlás az antimikrobás hatás spektrumában (néhány esetben meg is fordult a fungicid, ill. baktericid hatás), amit speciális esetekben (pl. baktériumos vagy mikorrhizagombás talaj- vagy magoltáskor) érdemes figyelembe venni az alkalmazás megtervezésekor.
- Megállapítottuk, hogy a vizsgált peszticidek fotodegradációja során keletkező termékek a vizsgált talaj-mikroorganizmusok érzékenysége miatt módosíthatják a talaj mikrobiota összetételét a Gram-pozitív és Gram-negatív baktériumok arányának megváltoztatásával, valamint egyes gombafajok háttérbe szorításával, így ezen degradációs termékek károsan befolyásolhatják a talaj mikrobiológiai egyensúlyát.
3. Munkánk kiterjedt eltérő talajok (barna erdőtalaj, homoktalaj) azon paraméterinek (fémtartalom, szervesanyag-tartalom) vizsgálatára melyek a peszticidekkel kölcsönhatásba lépve hatással lehetnek azok degradációjára. A talajok fémtartalmának és szervesanyag-tartalmának a peszticidek perzisztenciájára és fotostabilitására gyakorolt hatásának a vizsgálatát a peszticidek alapvegyületének bomlási intenzitásának mérése, illetve a bomlástermékek GC-MS analízisével valósítottuk meg.
- Megállapítottuk, hogy a talajok összetétele, fémtartalma jelentős hatást gyakorol a peszticidek stabilitására és átalakulási folyamataira.
 - Markáns különbséget tapasztaltunk a degradációs termékek számában és azok egymáshoz viszonyított arányában.
 - Az acetoklór esetében 11, az EPTC-nél pedig 6 olyan terméket azonosítottunk, melyek a különböző talajparaméterek változtatásának hatására keletkeztek.
- A peszticid-talaj kölcsönhatásoknak, illetve a környezeti paraméterek fotodegradációra gyakorolt hatásának elemzése hozzájárulhat a valóságban végbemenő folyamatok pontos megértéséhez, és a növényvédő szerek környezeti viselkedésének feltárásához.

4. A talajon kötött peszticidek biológiailag hozzáférhető – a kultúrnövényekbe, így ezáltal az élelmiszerekbe is bejutni képes – mennyisége igen nagy változatosságot mutat a növényvédő szer kémiai sajátságai, illetve a talajtípusok és talajparaméterei függvényében. Ezen sajátságnak a jellemzésére három eltérő talajtípus és négy különböző peszticid esetében végeztük el öt extrakciós módszer összehasonlító elemzését.
- Az alkalmazott extrahálószeres eltérő hatékonyságot mutattak az egyes peszticidek mobilizálása során a peszticid illetve a talaj karakterétől függően. Ez a jelenség jól megfigyelhető a karbendazim esetében, ahol az extrahált peszticid mennyisége a talajtípusokkal mutatott szoros összefüggést: a legtöbb karbendazimot az öntéstalajról nyertük vissza (98,7 %), míg a legkevesebbet a barna erdőtalajról (a kijuttatott mennyiség 7,0 %-át).
 - A vizsgált növényvédő szerek a különböző talajtípusokon azok specifikus tulajdonságai, a peszticidek eltérő szerkezete és az alkalmazott extrahálószer függvényében eltérő módon válnak mobilizálhatóvá.
 - A vizes alapú extrahálószeres (nátrium-acetát-ecetsav-puffer, kalcium-klorid-oldat, huminsav-oldat) alkalmasabbak a természetben lejátszódó folyamatok, valamint a hozzáférhető peszticidmennyiségek modellezésére.
- Az alkalmazott extrahálószeres eltérő hatékonyságot mutattak az egyes peszticidek mobilizálása során. Az általánosan alkalmazott, főleg fémek hozzáférhető mennyiségének megállapítására használt kalcium-klorid-oldatos extrakció mellett a puffer-oldatos és a huminsav-oldatos extrakció bizonyult a legalkalmasabbnak.
5. Az egyes peszticidek biofelvehetőségének vizsgálata során összehasonlítottuk a búza, kukorica és csiperkegomba által felvett növényvédő szer mennyiségét, valamint megállapítottuk a felhalmozódás mértékét és helyét.
- Megállapítható, hogy az adott növény a peszticidet **a talaj típusától** függően eltérő mértékben vette fel: a barna erdőtalajon nevelt búza vette fel legnagyobb mennyiségben a simazint.
 - **A növényen belüli peszticideloszlása**, azaz, a gyökérben és a föld feletti részben mért peszticid arány jelentős eltérést mutatott: a búza gyökérében minden esetben kevesebb simazint találtunk, mint a föld feletti részében. Legkevesebbet a homoktalajon, legtöbbet a barna erdőtalajon nevelt búzában mutattunk ki. Az acetoklór esetében a simazinnál megfigyeltekkel ellentétben a homoktalajon nevelt búza gyökérében volt a legnagyobb mennyiségű peszticid.

- A vizsgált **növények által felvett** peszticidmennyiségek is nagyban eltérnek egymástól: a kukoricában jelentősen több peszticidet mutattunk ki valamennyi kísérleti mintánál, mint a búza esetében.
 - A vizsgált növényvédő szerek biológiailag felvehető mennyisége a vizsgált növényi résztől, a peszticid és a talajtípus fizikai és kémiai sajátosságaitól függően változott.
 - A peszticidek biofelvehetőségére, illetve biohosszáférhetőségére vonatkozó hagyományos és újszerű módszerekkel nyert eredmények összevetésével érdemes az ilyen irányú ismereteket bővíteni.
6. Vizsgálataink során az egyes peszticidek biológiailag hozzáférhető mennyiségét potenciálisan befolyásoló olyan fontosabb tényezők hatását is vizsgáltuk, mint a talaj szervesanyag-tartalma, pH-értéke, mikrobiológiai aktivitása.
- Három, korábban már bemutatott talaj mikrobiológiai aktivitásának megállapítását, illetve a humusztartalom és a pH-értékek lépcsőzetes módosítását követően határoztuk meg 3 különböző peszticid hozzáférhető és felvehető mennyiségét összehasonlító extrakciós vizsgálatokkal.
 - A vizsgálatba bevont három talaj egy-egy kiválasztott paraméterének jól meghatározott változtatása (humusztartalom növelése, pH-érték változtatása) révén felmértük az egyes talajparaméterek hatását a peszticidek adszorpciójának a mértékére.
 - Egy-két kivételtől eltekintve megállapítható, hogy a talajok szervesanyag-tartalma hatással van a hozzáférhető peszticid mennyiségére.
 - A talajok szervesanyag-tartalmának növelésének a hatására kevesebb peszticidet oldott le a kloroform és a vizes alapú extrahálószer, míg ezzel ellentétes tendencia volt megfigyelhető a metanolos extrakció során: a szervesanyag-tartalom növelésével nőtt a metanollal extrahálható peszticid mennyisége.
 - A talajok pH-értéke hatással van az extrahálható peszticid mennyiségére, vizsgálati eredményeink eltérést mutattak a különböző pH-értékű talajminták hozzáférhető peszticid mennyisége esetén. A tendencia azonban nem egységes.
- Modellvizsgálataink hozzájárulnak a peszticidek hozzáférhető mennyiségét befolyásoló tényezők szerepének feltárásához.

Eredményeink hozzájárulhatnak a vizsgált peszticidek alkalmazásának optimalizálásához és környezeti sajátosságokhoz illeszkedő használatához, illetve az esetleges biológiai és környezeti veszélytényezők feltárása által biztonságosabb élelmiszer alapanyagok előállításához.

V. Summary

The chemical characteristics, the biological mode of action and the estimation of the persistence of the frequently applied pesticides were in the focus of several studies, thus comprehensive results are available. Examination of the feature and environmental behaviour of the degradation products, as well as the estimation of their biologically available amounts should have drawn much attention because of their important role in the environmental processes.

Out of the several environmental factors affecting the behaviour of pesticides photolytic degradation was thoroughly examined. The plausible degradation pathways of pesticides, the toxicity of the degradation products and the influence of the basic soil parameters (metal content, organic matter content) on the degradation process have been studied. Comparative studies have been performed in order to estimate the biologically available and uptakable amounts of pesticides from diverse types of soils. Furthermore the effects of major soil parameters (pH-value, organic matter content) on the abovementioned processes have also been surveyed.

In order to gain insight into the actual pesticide uptake of plants, comprehensive examinations have to be carried out. The bioaccumulation of pesticide serves as the base of conscious agrotechnological solutions, which may contribute to the decrease of bioavailability and uptakability of pesticides.

1. 7 pesticides (simazine, carbendazime, acetochlor, EPTC, chlorpyrifos, diuron, atrazine) have been involved to our studies focusing on their photodegradation. Their degradation pathways were established after the analytical examination of the generated degradation products performed by GC-MS and HPLC-MS. Major transformation steps are shown in table 25.

Table 25. Summary table of degradation steps and generated products.

	Pesticide	Main transformation steps	Number of degradation products
1	Carbendazim	- demethylation, dehydroxylation, decarboxylation, deamination, ringopening	6
2	Acetochlor	- ether-bound scission, dechlorination, dehydroxylation, deacylation, demethylation	7
3	Simazine	- demethylation, deethylation, dehydroxylation, dechlorination	6
4	Chlorpyrifos	- deethylation, dechlorination	5
5	EPTC	- demethylation, cleavage of thioethyl and propionyl group	6
6	Atrazine	- dechlorination, hydroxylation, demethylation, deethylation	3
7	Diuron	- dechlorination, dehydroxylation, -CO-loss, dimetilamine-loss	6

- Justification of presence of photodegradation products which formerly have not been detected draw the attention to the plausible formation of pollutants. These compounds might be regarded as potential risk factors in compliance with the precautionary principle. Moreover these degradates contribute to the overall burden of the environment as secondary pollutants. The analytical examination of degradates generated during the photolysis of pesticides and the establishment of degradation pathways are novel scientific results.
- 2. In order to estimate the toxicity of degradates microbiological test experiments were performed by the application of 6 frequent soil microbes.
 - By means of microbiological test experiments biological effects of the studied reaction mixture (pesticide and its degradation products) was modelled and it was observed that the *Mycobacterium phlei* exhibits the most pronounced sensitivity against chlorpyrifos, while *Pseudomonas fluorescens* and *Bacillus subtilis* were sensitive against the degradation products of chlorpyrifos.
 - The microbe-hindering effect of carbendazim was observed in case of *Trichoderma harzianum* and *Fusarium oxysporum* with decreasing intensity with the progress of irradiation time.
 - All of the tested microbes were sensitive against the acetochlor and its degradation products as well.
- Due to the variable toxicity of both the pesticides and their degradation products as well as the sensitivity of the tested soil microbes led us to the assumption that the

degradation products of the pesticides generated with UV-irradiation can modify the composition of the soil microbial community.

3. Major parameters (metal-content, organic matter-content) of different types of soils (brown forest soil, sandy soil) which have effects on the degradation of pesticides have been involved in our studies. The estimation of the effects of the metal-content and the organic matter-content of the soils on the persistence and the photostability of pesticide was performed by the measurement of the concentration of the basic compound and by the GC-MS analysis of the degradates.
 - It was established that the composition of the soils and their metal-content had significant effects on the stability and transformation of pesticides.
 - Definite differences have been experienced in terms of the number and the ratio of the degradation products.
 - It was observed that the presence of soil and the alteration of its two major parameters may contribute to the generation of 11 new degradation products in case of acetochlor, and 6 new products in case of EPTC.
- The estimation of the effects on the environmental factors on the photodegradation and the analysis of soil-pesticide interaction contribute to the proper and comprehensive understanding of environmental behaviour of pesticides occurring under real circumstances.
4. The biologically uptakable amounts of pesticides from soils varied on a large scale in terms of the chemical type of the pesticide or the soils. To characterize these features and to estimate the bioavailable amounts of pesticides comparative studies were performed including extraction procedures with 5 distinctive solvents and three types of soils.
 - The applied extraction solvents showed diverse efficiency in the extraction of pesticides from soils according to the chemical characteristic of the pesticide or the soils. Strong correlation was observed between the extracted amounts of carbendazim and the type of the soils: the highest amount of carbendazim was extracted from the alluvial soil (98.7%) while the lowest was extracted from brown forest soil (7.2%).
 - The aqueous extracting solvents (sodium-acetate-acetic-acid-buffer, calcium-chloride solution, humic acid solution) are suitable for modeling the process under real environmental circumstances and to estimate the available amounts of pesticides.

- The applied extracting solvents showed diverse efficiency in extracting pesticides. Beside the generally applied (mainly in case of mobilizing metals from soils) calcium-chloride solution sodium-acetate-acetic-acid-buffer and humic acid solution proved to be most efficient.
5. The uptaken amounts of pesticides were established by the application of model plants (wheat, corn). The location (leaf, root) of the accumulation of the pesticides and their ratio in different plant parts were also determined.
 - It can be stated that the tested plants accumulated the pesticides depending on the type of the soils: more simazin was accumulated by wheat from brown forest soil than from sandy or alluvial soils.
 - The bioaccumulation of pesticides in the segments of plants was varied: the uptaken amount of simazine was mainly accumulated in the aerial part of the wheat. On the contrary, in case of acetochlor more pesticide was detected in the root than in the aerial part of the wheat.
 - There are also large differences in the bioaccumulated amounts of pesticides: corn accumulated more pesticide than wheat in all cases.
- The biologically uptakable amounts of pesticides varied according to the part of the tested plant, the type of the pesticide and the physical and chemical characteristic of the applied soils.
 - Bioavailability and biouptakability of pesticides were compared by applying different traditional and novel model systems leading to a more authentic interpretation of the complex issue.
6. The effects of major soil parameters (pH, microbial activity, organic matter content) on the bioavailability were also studied by the abovementioned model experiments.
 - During our work three pesticides (diuron, simazin, acetochlor) with different chemical structure were involved to study the effects of major soil parameters (pH, microbial enzyme activity, organic matter content) on the bioavailability of pesticides by comparative extraction systems in case of three distinctive soil types (sandy soil, brown forest soil, alluvial soil).
 - By the modification of a certain soil parameter (pH, microbial enzyme activity, organic matter content) its role in the adsorption of pesticides was surveyed.
 - Apart from some cases it can be stated that the organic matter content of the soils has effect on the biologically available amounts of pesticides.

- In case of all the three types of soils the bioavailable amounts of the studied pesticides were inversely proportional to the organic matter content of the soils when aqueous extracting solvents or chloroform were applied as extracting solvents. Clear correlation was not observed between the bioavailability of pesticides and the organic matter content of soils samples when methanol was applied as extracting solvent.
- It can be stated that bioavailability of pesticides depends on the pH values of soils samples but different pH-dependency was observed in case of the studied pesticides.
- The results of these experiments contribute to proper understanding of the role of parameters having effects on the bioavailability of pesticides.

Our results may contribute to the optimal usage of the studied pesticides and to the production of safer basic food materials by the assessment of these secondary pollutants and revealing their plausible biological and environmental risk factors.

VI. Köszönetnyilvánítás

Ezúton köszönetemet fejezem ki **Dr. Kiss Attila** intézetvezető főiskolai tanár úrnak az Eszterházy Károly Főiskolán működő EGERFOOD Regionális Tudásközpont menedzser igazgatójának, hogy bekapcsolódhattam a vezetése alatt folyó peszticidkutatásokba, továbbá köszönöm a munka során nyújtott szakmai vezetését, útmutatását, értékes tanácsait és segítségét, ami nélkül munkám nem készülhetett volna el.

Köszönettel tartozom **Dr. Fábián Isván** professzor úrnak, a Debreceni Egyetem Szervetlen- és Analitikai Kémiai Tanszék tanszékvezetőjének a dolgozat elkészítéséhez nyújtott szakmai segítségéért, lektorálásáért, értékes tanácsaiért és hasznos észrevételeiért.

Dr. Naár Zoltánnak, az Egerfood RET mikrobiológiai platform vezetőjének ezúton is köszönöm a peszticidek fotodegradációs termékei biológiai hatásának feltárását célzó modellkísérletek megtervezésében, illetve a vizsgálati eredmények elemzésében nyújtott értékes közreműködéséért.

Köszönöm **Szováti Katalinnak**, az Egerfood RET tudományos segédmunkatársának a peszticidek bioakkumulációja mértékének megállapítása során végzett munkáját, a vizsgálatok kivitelezésében és kiértékelésében nyújtott közreműködését.

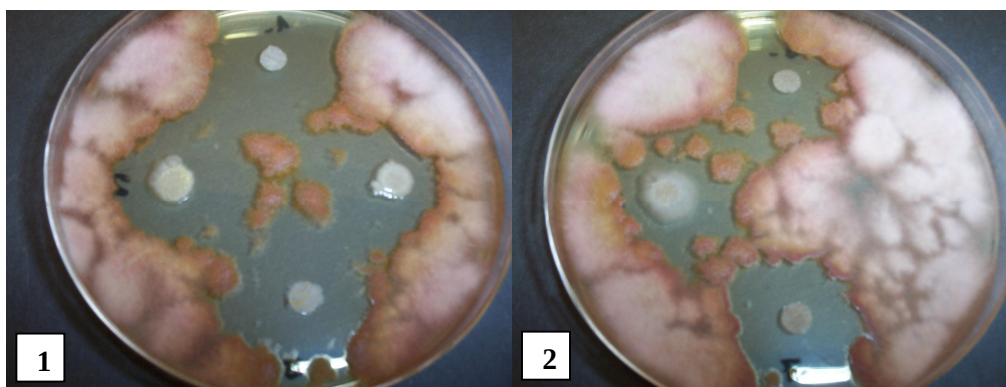
Köszönöm **Lehotay Terézia** környezettan szakos volt főiskolai hallgatónak (OTDK-résztvevő, OFKD I. helyezett) a talajok fémtartalma és a peszticidek fotodegradációja közötti összefüggés kísérleti úton történő vizsgálata tekintetében végzett laboratóriumi munkájáért.

A dolgozatban szereplő kutatásokat támogatta az **Országos Tudományos Kutatási Alap** (OTKA, KM2, F034714 és OTKA, KM2, T 049230) és a **Társadalmi Megújulás Operatív Program** (TÁMOP-4.2.1-09/1-2009-0005).

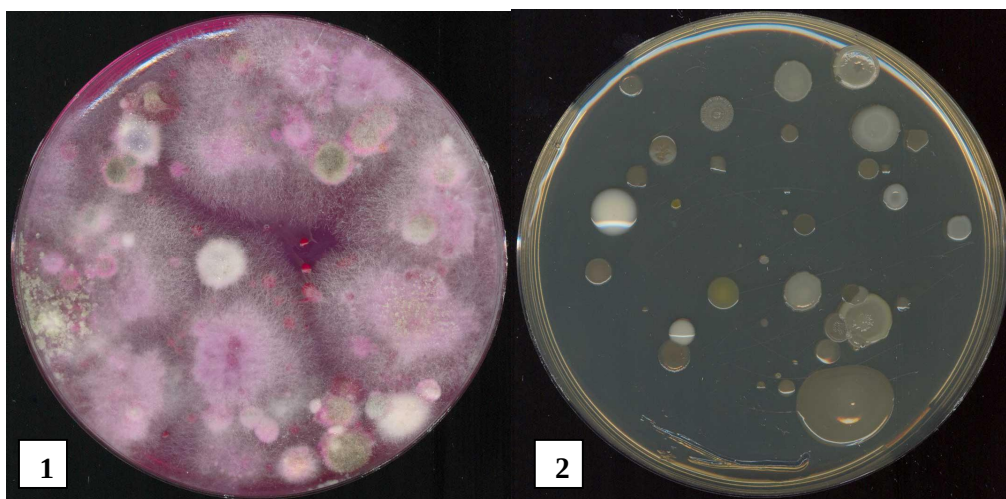
További köszönet illeti az **EGERFOOD Regionális Tudásközpont** valamennyi dolgozóját, aki segített munkámban, illetve dolgozatom elkészítésében.

Végül, de nem utolsó sorban, hálával tartozom szüleimnek, családomnak valamint a hozzám közel állóknak, akik bíztatnak és támogatnak.

VII. Függelék



I. melléklet: A peszticidek degradációs termékeinek toxicitásának elemzése korongteszt módszerrel *Fusarium oxysporum* tesztmikroba esetén (1: négy szűrőpapír korongból a felső tartalmazza az alapvegyületet, a többi korong az órajárással ellentétes irányba haladva pedig a besugárzás során vett mintákat, 2: négy szűrőpapír korongból a jobb oldali tartalmazza a referenciát (oldószer), míg a többi korong az órajárással ellentétes irányba haladva pedig a besugárzás során vett mintákat).



II. melléklet: Talajok mikroflórájának összetétele (1: barna erdőtalaj gombafajai Martin táptalajon tenyésztve; 2: barna erdőtalaj baktériumfajai Nutrient táptalajon tenyésztve).

III. melléklet: Acetoklór különböző környezeti tényezők mellett kiváltott fotodegradációját követően nyert reakcióelegy összetétele.

Acetoklór-oldat sötét kontroll 5h				
t _R (min)	area	m/z	összegképlet	%
6,347	28707	143	C ₈ H ₁₆ O ₂	0,68
6,518	46887	173	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	1,11
9,021	910898	211	C ₁₁ H ₁₄ ClNO	21,47
9,686	25407	206	C ₁₃ H ₂₁ NO	0,60
9,808	106462	162	C ₁₁ H ₁₅ NO	2,51
10,948	2729994	269	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	64,34
11,380	50817	283	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	1,20
11,451	94682	268	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	2,23
11,645	37242	283	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	0,88
11,833	1162	251	C ₃ H ₈ O ₂	0,03

Acetoklór-oldat 5h				
t _R (min)	area	m/z	összegképlet	%
4,278	16766373	149	C ₉ H ₁₁ NO	39,02
4,978	1555973	136	C ₆ H ₁₃ ClO	3,62
5,234	2506158	157	C ₉ H ₁₆ O ₂	5,83
5,376	539514	149	C ₉ H ₁₁ NO	1,26
5,572	1872979	149	C ₉ H ₁₁ NO	4,36
6,544	82591	173	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0,19
8,377	3071030	191	C ₁₂ H ₁₇ NO	7,15
9,211	1309278	175	C ₁₁ H ₁₃ NO	3,05
9,946	385781	162	C ₁₁ H ₁₅ NO	0,90
10,867	39703	269	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	0,09
11,227	471254	256	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂ Cl	1,10
11,327	3932910	234	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	9,15
11,666	170412	283	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	0,40

Csökkentett szervesanyag-tartalmú homoktalaj-acetoklór 5h				
t _R (min)	area	m/z	összegképlet	%
3,148	389647	133	C ₅ H ₁₀ O ₃	3,73
3,461	501465	132	C ₆ H ₁₂ O ₃	4,80
4,377	242867	114	C ₆ H ₁₄ N ₂	2,33
5,386	385093	135	C ₉ H ₁₃ N	3,69
5,556	100519	165	C ₉ H ₁₁ NO ₂	0,96
6,625	79030	157	C ₁₁ H ₁₁ N	0,76
7,872	141864	163	C ₁₀ H ₁₃ NO	1,36
8,000	1497604	197,5	C ₁₀ H ₁₂ NOCl	14,34
8,085	309802	135	C ₉ H ₁₃ N	2,97
8,287	523886	207	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	5,02
8,527	154702	161	C ₁₀ H ₁₁ NO	1,48
9,244	805669	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	7,72
9,467	864868	175	C ₁₁ H ₁₃ NO	8,28
9,622	1506525	174	C ₁₁ H ₁₃ NO	14,43
9,797	463526	177	C ₁₂ H ₁₉ N	4,44
10,043	78297	233	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	0,75
10,488	161048	233	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	1,54
10,534	242585	233	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	2,32
10,758	175747	233	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	1,68
10,862	117367	269	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	1,12
11,222	427364	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	4,09
11,303	586347	178	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	5,61
11,607	686866	283	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	6,58

Csökkentett fémtartalmú homoktalaj-acetoklór 5h				
t _R (min)	area	m/z	összegképlet	%
2,675	239617	118	C ₆ H ₁₂ O	6,48
6,959	138118	157	C ₃ H ₆ O ₃	3,73
9,200	985781	235	C ₁₀ H ₁₁ N	26,64
9,631	681790	174	C ₁₀ H ₁₃ NO	18,43
9,467	258389	209	C ₉ H ₁₁ NO ₂	6,98
10,505	394850	233	C ₁₁ H ₁₃ ClNO	10,67
10,547	247966	233	C ₁₁ H ₁₃ NO	6,70
10,802	176796	269	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	4,78
11,238	577002	235	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	15,59

Normál homoktalaj-acetoklór 5h				
t _R (min)	area	m/z	összegképlet	%
2,673	136889	118	C ₅ H ₁₀ O ₃	2,56
5,362	361515	161	C ₁₀ H ₁₁ NO	6,77
6,958	193001	157	C ₁₁ H ₁₁ N	3,61
7,887	274099	163	C ₁₀ H ₁₃ NO	5,13
8,118	512328	177	C ₁₀ H ₁₁ NO ₂	9,59
9,223	2200764	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	41,21
9,472	627653	208,9	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	11,75
9,631	401096	174	C ₁₁ H ₁₃ NO	7,51
10,801	119482	269	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	2,24
11,239	513548	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	9,62

Csökkentett fémtartalmú barna erdőtalaj-acetoklór 5h				
t _R (min)	area	m/z	összegképlet	%
1,854	7223105	101	C ₆ H ₁₂ O	21,19
2,851	55112	90	C ₃ H ₆ O ₃	0,16
5,290	202076	145	C ₁₀ H ₁₁ N	0,59
7,881	209334	163	C ₁₀ H ₁₃ NO	0,61
8,601	422755	165	C ₉ H ₁₁ NO ₂	1,24
9,055	725061	210,5	C ₁₁ H ₁₃ ClNO	2,13
9,187	558682	175	C ₁₁ H ₁₃ NO	1,64
9,246	250355	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	0,73
9,474	659032	209	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	1,93
9,663	11484542	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	33,69
10,234	1443290	233	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	4,23
10,521	1170996	251	C ₁₄ H ₁₉ ClNO	3,44
10,558	1015457	279	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	2,98
10,595	454941	234	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	1,33
10,815	222595	251	C ₁₄ H ₁₉ ClNO	0,65
10,940	5295195	269	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	15,53
11,261	1308882	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	3,84
11,307	1226826	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	3,60
11,638	161787	283	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	0,47

Acetoklór fémsókat tartalmazó oldata 5h				
t _R (min)	area	m/z	összegképlet	%
2,658	177587	118	C ₅ H ₁₀ O ₃	1,16
5,380	72995	161	C ₁₀ H ₁₁ NO	0,48
6,623	75331	157	C ₁₁ H ₁₁ N	0,49
6,788	189402	156	C ₁₁ H ₁₀ N	1,23
7,498	431211	191	C ₁₁ H ₁₃ NO ₂	2,81
7,738	93033	193	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	0,61
7,857	87824	163	C ₉ H ₁₃ N	0,57
8,067	217373	177	C ₁₀ H ₁₁ NO ₂	1,42
9,204	2076037	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	13,53
9,492	1551076	175	C ₁₁ H ₁₃ NO	10,11
9,642	9804664	174	C ₁₁ H ₁₃ NO	63,89
10,856	105817	269	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	0,69
11,209	146983	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	0,96
11,503	224368	270	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1,46
11,645	92473	283	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	0,60

Normál barna erdőtalaj-acetoklór 5h				
t _R (min)	area	m/z	összegképlet	%
1,831	4217851	101	C ₆ H ₁₂ O	23,17
2,837	95080	90	C ₃ H ₆ O ₃	0,52
4,875	71138	147	C ₉ H ₉ NO	0,39
7,852	85632	163	C ₁₀ H ₁₃ NO	0,47
8,543	381611	207	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	2,10
9,023	388879	211	C ₁₁ H ₁₃ ClNO	2,14
9,157	466666	221	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂	2,56
9,219	183693	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	1,01
9,445	548280	209	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	3,01
9,630	7040945	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	38,67
10,204	698183	233	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	3,83
10,488	485163	251	C ₁₄ H ₁₉ ClNO	2,66
10,721	66816	237	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄	0,37
10,889	2656009	269	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	14,59
11,228	453226	256	C ₁₃ H ₁₉ NO ₂ Cl	2,49
11,265	293800	234	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	1,61
11,611	73078	283	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	0,40

Csökkentett szervesanyag-tartalmú barna erdőtalaj-acetoklór 5h				
t _R (min)	area	m/z	összegképlet	%
3.461	936403	118	C ₅ H ₁₀ O ₃	8.01
5.218	1437911	140	C ₇ H ₉ NO ₂	12.30
5.386	110760	206	C ₁₃ H ₂₁ NO	0.95
7.092	147469	158	C ₁₀ H ₁₀ N ₂	1.26
9.046	1100896	210.5	C ₁₁ H ₁₃ ClNO	9.41
9.176	622599	175	C ₁₁ H ₁₃ NO	5.32
9.231	242206	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	2.07
9.453	647921	209	C ₁₂ H ₁₉ NO ₂	5.54
9.573	303321	161	C ₁₀ H ₁₁ NO	2.59
9.866	71241	219	C ₉ H ₁₇ NO ₅	0.61
9.927	89349	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	0.76
10.209	616099	233	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	5.27
10.491	87143	233	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	0.75
10.913	4600327	269	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	39.34
11.224	219278	235	C ₁₄ H ₂₁ NO ₂	1.88
11.441	409360	254	C ₁₃ H ₁₇ ClNO ₂	3.50
11.612	51903	283	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	0.44

IV. melléklet: EPTC különböző környezeti tényezők mellett kiváltott fotodegradációját követően nyert reakcióelegy összetétele.

EPTC-oldat, 45 min					
t _R	ref. ion	area	MW		%
2,772	83	47255	132	C ₂ H ₃ Cl ₃	1,23
2,858	66	20542	122	C ₄ H ₁₀ S ₂	0,53
4,050	59	24209	59	C ₂ H ₅ NO	0,63
4,402	130	10063	129	C ₇ H ₁₅ NO	0,26
4,456	100	1711924	129	C ₇ H ₁₅ NO	44,56
5,240	57	24203	85	C ₄ H ₇ NO	0,63
6,214	57	22227	85	C ₅ H ₁₀ N	0,58
6,857	43	1952493	189	C ₉ H ₁₉ NOS	50,82
7,160	57	24208	99	C ₅ H ₉ NO	0,63
11,474	74	4492	143	C ₇ H ₁₃ NS	0,12

EPTC-fémsókat tartalmazó oldata 45 min					
t _R	ref. ion	area	MW		%
4,468	100	496177	129	C ₇ H ₁₅ NO	9,76
5,392	43	23681	147	C ₆ H ₁₃ NOS	0,47
6,232	57	18282	85	C ₅ H ₁₀ N	0,36
6,882	43	4523954	189	C ₉ H ₁₉ NOS	88,96
7,179	57	23156	99	C ₅ H ₉ NO	0,46

Csökkentett fémtartalmú barna erdőtalaj 45 min					
t _R	ref. ion	area	MW		%
4,457	100	27050	129	C ₇ H ₁₅ NO	0,39
5,239	57	18869	85	C ₄ H ₇ NO	0,27
5,377	43	23974	147	C ₆ H ₁₃ NOS	0,34
6,212	57	10587	85	C ₅ H ₁₀ N	0,15
6,869	43	6847652	189	C ₉ H ₁₉ NOS	97,57
7,159	57	31674	99	C ₅ H ₉ NO	0,45
7,398	57	12008	190	C ₉ H ₂₀ NOS	0,17
8,064	57	9145	99	C ₆ H ₁₃ N	0,13
8,932	57	15485	99	C ₆ H ₁₃ N	0,22
9,71	55	12406	113	C ₇ H ₁₅ N	0,18
10,533	57	9096	99	C ₆ H ₁₃ N	0,13

Csökkentett fémtartalmú homoktalaj-EPTC 45 min					
t _R	ref. ion	area	MW		%
4,471	100	240796	129	C ₇ H ₁₅ NO	2,79
5,394	43	54448	147	C ₆ H ₁₃ NOS	0,63
6,233	57	20374	85	C ₅ H ₁₀ N	0,24
6,893	43	8288480	189	C ₉ H ₁₉ NOS	95,90
7,181	57	17033	99	C ₅ H ₉ NO	0,20

Csökkentett szervesanyag-tartalmú barna erdőtalaj 45 min					
t _R	ref. ion	area	MW		%
4,456	100	28669	129	C ₇ H ₁₅ NO	0,38
5,239	57	15521	85	C ₄ H ₇ NO	0,21
6,212	57	14013	85	C ₅ H ₁₀ N	0,19
6,870	43	7441313	189	C ₉ H ₁₉ NOS	98,5
7,160	57	26975	99	C ₅ H ₉ NO	0,36
8,930	57	11387	99	C ₆ H ₁₃ N	0,15
9,711	55	11489	113	C ₇ H ₁₅ N	0,15
11,474	74	5505	143	C ₇ H ₁₃ NS	0,07

Normál homoktalaj-EPTC 45 min					
t _R	ref. ion	area	MW		%
4,470	100	534818	129	C ₇ H ₁₅ NO	9,00
5,259	57	9053	85	C ₄ H ₇ NO	0,15
5,392	43	38451	147	C ₆ H ₁₃ NOS	0,65
6,233	57	18976	85	C ₅ H ₁₀ N	0,32
6,885	43	5282235	189	C ₉ H ₁₉ NOS	88,84
7,180	57	19208	99	C ₅ H ₉ NO	0,32
7,420	57	42933	203	C ₁₀ H ₂₁ NOS	0,72

Csökkentett szervesanyag-tartalmú homoktalaj 45 min					
t _R	ref. ion	area	MW		%
4,471	100	421612	129	C ₇ H ₁₅ NO	6,20
5,394	43	57655	147	C ₆ H ₁₃ NOS	0,85
6,232	57	11816	85	C ₅ H ₁₀ N	0,17
6,889	43	6303127	189	C ₉ H ₁₉ NOS	92,62
7,180	57	11320	99	C ₅ H ₉ NO	0,17

Normál barna erdőtalaj-EPTC 45 min					
t _R	ref. ion	area	MW		%
2,936	45	11162	122	C ₄ H ₁₀ S ₂	0,07
3,629	57	36291	83	C ₈ H ₁₈ O	0,24
4,453	100	135923	129	C ₇ H ₁₅ NO	0,91
4,965	56	18086	98	C ₆ H ₉ OH	0,12
5,240	57	63171	85	C ₄ H ₇ NO	0,42
6,173	43	40903	175	C ₈ H ₁₇ NOS	0,27
6,214	57	34772	85	C ₅ H ₁₀ N	0,23
6,884	43	1421466	189	C ₉ H ₁₉ NOS	94,74
7,030	71	10886	129	C ₇ H ₁₅ NO	0,07
7,162	57	76268	99	C ₅ H ₉ NO	0,51
7,256	57	10379	175	C ₈ H ₁₇ NOS	0,07
7,401	57	215309	203	C ₁₀ H ₂₁ NOS	1,44
8,069	57	20879	113	C ₇ H ₁₅ N	0,14
8,468	91	16112	161	C ₇ H ₁₅ NOS	0,11
8,932	57	27821	127	C ₇ H ₁₃ NO	0,19
9,708	55	45587	113	C ₇ H ₁₅ N	0,30
11,439	105	25275	143	C ₇ H ₁₃ NS	0,17

VIII. Irodalomjegyzék

-
- ¹ US EPA: Pesticides: Regulating Pesticides: **Factsheets on New Active Ingredients** (web: <http://www.epa.gov/opprd001/factsheets/>)
- ² Texier, I., Giannotti, C., Malato, S. Richter, C.: **Solar Photodegradation of pesticides in water by sodium decatungstate**, *TMR Workshop, Aguadulce*, November, 1997.
- ³ Malato, S., Blanco, J., Braun, B. Richter, C.: **Application of Solar Detoxification Technology to the TRAWMAR (Target Research Action on Waste Minimisation And Recycling) Workshop**. Birmingham, May. 1997.
- ⁴ K.-H. Wang, Y.-H. Hsieh and L.: **The heterogeneous photocatalytic degradation, intermediates and mineralization for the aqueous solution of cresols and nitrophenols**. J. Chen, *J. Hazard. Mater.* 59 (1998), pp. 251–260
- ⁵ N. Xu, C. Zhu, L. Wang, L. Kong, X. Yang, L. Wang, S. Zheng, F. Chen, F. Maizhi and H. Zong: **Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution**. *Chemosphere* 41 (2000), pp. 303–309.
- ⁶ C.A.K. Gouvea, F. Wypych, S.G. Moraes, N. Duran, N. Nagata and P. Peralta-Zamora: **Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution**. *Chemosphere* 40 (2000), pp. 433–440.
- ⁷ A. Hiskia, M. Ecke, A. Troupis, A. Kokorakis, H. Hennig and E. Papaconstantinou: **Sonolytic, Photolytic, and Photocatalytic Decomposition of Atrazine in the Presence of Polyoxometalates**. *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001), pp. 2358–2364.
- ⁸ A. Topalov, D. Molnar-Gabor, M. Kosanec and B. Abramovic: **Photomineralization of the herbicide mecoprop dissolved in water sensitized by TiO₂**. *Water Res.* 34 (2000), pp. 1473–1478.
- ⁹ Disider, J., Guillard, C., Herrmann, J.M., Pichat, P., Malato, S. and Blanco, J.: **TiO₂-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants**. *Aguadulce*, 1997.
- ¹⁰ L. Lhomme, S. Brosillon, D. Wolbert: **Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO₂ coated media**. *Chemosphere*, 70:3, (2008), pp. 381–386.
- ¹¹ Suja Devipriya, Suguna Yesodharan: **Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water**. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86:3, (2005), pp 309–348.
- ¹² Renzi, C., Gillard, C., Herrmann, J.M., Pichat, P. and Baldi, G.: **Effects of methanol, formamid, acetone and acetate ions on phenol disappearance rate and aromatic products in UV-irradiated TiO₂ aqueous suspensions**. *Chemosphere*, 81:35. (1997).
- ¹³ Gimenez J., Curco, D., Borell, L., Queral, M.A.: **Progress in the scaling up of photocatalytic process**. *The fourth International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation and the Third International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Orlando, Florida, USA, 1997.
- ¹⁴ D. Shchukin, S. Poznyak, A. Kulak and P. Pichat: **TiO₂-In₂O₃ photocatalysts: preparation, characterisations and activity for 2-chlorophenol degradation in water**. *J. Photochem. Photobiol. A* 162 (2004), pp. 423–430.
- ¹⁵ X. Fu, L.A. Clark, Q. Yang and M.A. Anderson: **Enhanced photocatalytic performance of titaninabased binary metal oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂**. *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996), pp. 647–653.

- ¹⁶ X. Fu, L.A. Clark, W.A. Zeltner and M.A. Anderson: **Effects of reaction temperature and water vapor content on the heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene.** *J. Photochem. Photobiol. A* 97 (1996), pp. 181–186.
- ¹⁷ Prakash D. Vaidya, Vijaykumar V. Mahajani: **Studies in hydrotreatment as a unit process to destroy 4-chlorophenol in aqueous stream over Ru-Pd/TiO₂ catalyst.** *Applied Catalysis B: Environmental*, 51: 1, (2004), pp 21-31.
- ¹⁸ Mauricio E. Calvo, Roberto J. Candal, Sara A. Bilmes: **Enhancement of salicylate photodegradation under bias in binary mixtures.** *Catalysis Today*, 76:2-4, (2002), pp 133-139.
- ¹⁹ Chung-Chieh Chang, Jing-Yi Chen, Tzu-Ling Hsu, Chung-Kwei Lin, Chih-Chieh Chan: **Photocatalytic properties of porous TiO₂/Ag thin films.** *Thin Solid Films*, 516: 8, (2008), pp 1743-1747.
- ²⁰ A.S. Oliveira, L.F. Vieira Ferreira, J.P. Da Silva, J.C. Moreira: **Surface photochemistry: Photodegradation study of pyrene adsorbed onto microcrystalline cellulose and silica.** *Intern. J. Photoenergy*, 6, 2004.
- ²¹ J.P. Da Silva, L. F. Vieira Ferreira: **Surface photochemistry of pesticides: an approach using diffuse reflectance and chromatographic techniques.** *Environ. Sci. Technol.*, 38: 2849-2856, 2004.
- ²² Burrows, H.D., M. Canle L, J.A. Santaballa, S. Steenken: **Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides.** *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 67, (2002), 71–108.
- ²³ S.L. Murov, I. Carmichael, G.L. Hug: **Handbook of Photochemistry**, Marcel Dekker, New York, 1993.
- ²⁴ S.V. Krupa, R.N. Kickert, H.J. Jaeger, **Elevated Ultraviolet (UV)-B.** *Radiation and Agriculture*, Springer, Berlin, 1998.
- ²⁵ N. Serpone, E. Pelizzetti (Eds.), **Photocatalysis. Fundamentals and applications**, Wiley, New York, 1989
- ²⁶ **The Photochemistry Portal: Principles, Applications and Experimentation in Modern Photochemistry: Metal Oxide Photocatalysis.** September 30, 2009 (<http://photochemistryportal.net/home/index.php/2009/09/30/metal-oxide-photocatalysis/>)
- ²⁷ O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun: **Photochemical processes for water treatment.** *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698.
- ²⁸ Katalin Lányi, Zoltán Dinya: **Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine-, urea- and thiolcarbamate-type herbicides.** *Microchemical Journal* 80, (2005), 79– 87.
- ²⁹ LIU Ting-feng, SUN Cheng, TA Na, HONG Jun, YANG Shao-gui, CHEN Chuan-xiang: **Effect of copper on the degradation of pesticides cypermethrin and cyhalothrin.** *Journal of Environmental Sciences* 19, (2007), 1235–1238.
- ³⁰ Nowakowska, M., Sterzel, M., Zapotoczny, Sz., Kot, E.: **Photosensitized degradation of ethyl parathion pesticide in aqueous solution of anthracene modified photoactive dextran.** *Applied Catalysis B: Environmental* 57, (2005), 1–8.
- ³¹ The Chemical Society (Great Britain): **Photochemistry.** 9, (1978), p. 448.
- ³² J.E. Herweh and C.E. Hoyle: **Photodegradation of some alkyl n-arylcarbamates.** *J. Org. Chem.* 45, (1980), pp. 2195–2201.
- ³³ G. Kopf and W. Schwack , **Photodegradation of the carbamate insecticide ethiofencarb.** *Pestic. Sci.* 43, (1995), pp. 303–309.

- ³⁴ J. Sanz-Asensio, M. Plaza-Medina, M.T. Martínez-Soria and M. Pérez-Clavijo: **Study of photodegradation of the pesticide ethiofencarb in aqueous and non-aqueous media by gas chromatography–mass spectrometry.** *J. Chromatogr. A.* 840, (1999), pp. 235–247.
- ³⁵ R.K. Kole, H. Banerjee, A. Bhattacharyya, A. Chowdhury, N. Adityachaudhury: **Phototransformation of some pesticides.** *J. Indian Chem. Soc.* 76, (1999), 595–600.
- ³⁶ W. Schwack, F. Walker and B. Bourgeois: **Fungicides and photochemistry photodegradation of the dicarboximide fungicide vinclozolin.** *J. Agric. Food Chem.* 43, (1995), pp. 3088–3092.
- ³⁷ B. Schick, P.N. Moza, K. Hustert and A. Kettrup: **Photochemistry of vinclozolin in water and methanol–water solution.** *Pestic. Sci.* 55, (1999), pp. 1116–1122.
- ³⁸ N. Adityachaudhury, A. Chowdhury, A.K. Das, A. Bhattacharyya and S. Pal: **Transformation of some selected pesticides.** *J. Indian Chem. Soc.* 71, (1994), pp. 425–433.
- ³⁹ M. Millet, W.U. Palm and C. Zetzsch: **Abiotic degradation of haloenzonitriles: Investigation of the photolysis in solution.** *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 41, (1998), pp. 44–50.
- ⁴⁰ W.M. Abdou, L. Born, H. Hulpke, M.R. Mahran, M.M. Sidky and H. Wamhoff: **Photochemistry of pesticides. 7. Regioselective photodimerization of o,o-diethyl-o-(3-chloro-4-methylcoumarin-7-yl)-thiophosphate (coumaphos).** *Phosphorus Sulfur* 29, (1987), pp. 179–185.
- ⁴¹ D. Barceló, G. Durand, N.D. Bertrand and J. Albaigés: **Determination of aquatic photodegradation products of selected pesticides by gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–mass spectrometry.** *Sci. Total Environ.* 132 (1993), pp. 283–296.
- ⁴² **Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America.** Fifth edition. Champaign, IL. 1983.
- ⁴³ Qi-xing Z, Qian-ru Z, Ji-dong L.: **Toxic effects of acetochlor and methamidophos on earthworm *Eisenia fetida* in phaeozem, northeast China.** *Journal of hEnvironmental Sciences (China)*, 18:4, (2006), pp. 741-745.
- ⁴⁴ Alan C. York NCSU Fall 2003 CS.414 Notes: **Herbicide families In: Chloroacetamide herbicides;** Cepartment of crop science – College Of Agriculture And Life Sciences: CS 414 - Weed Science
- ⁴⁵ Rosen J.D.;Siewerski, M.: **Photolysis of 4-amino-3-methylthio-6-phenyl-1, 2,4-triazin-5-one (Aglypt).** *Bull Enviromental Contamination Toxicology* 6(5), (1971), p. 406-408.
- ⁴⁶ Hassal, K. A.: **The chemistry of pesticides (their metabolism, mode of action and uses in crop protection).** The Macmillan Press Ltd., London, Basingstoke, 1982. 372 pp.
- ⁴⁷ **Növényvédőszer kémia,** Veszprém, 2005. p.65-67.
- ⁴⁸ Belfroid A.C., M. van Drunen, M.A. Beek, S.M. Schrap, C.A.M. van Gestel, and B. van Hattum: **Relative risks of transformation products of pesticides for aquatic ecosystems.** *Sci. Total. Environ.*, 222, (1998), pp. 167–183.
- ⁴⁹ Coleman, S., R. Linderman, E. Hodgson, and R.L. Rose: **Comparative metabolism of chloroacetamide herbicides and selected metabolites in human and rat liver microsomes.** *Environ. Health. Perspect.* 108, (2000), pp. 1151-1157.
- ⁵⁰ E. M. Thurman, Imma Ferrer and Rick Parry: **Accurate mass analysis of ethanesulfonic acid degradates of acetochlor and alachlor using high-performance liquid chromatography and time-of-flight mass spectrometry.** *Journal of Chromatography*, 957: 1, (2002) pp. 3-9.
- ⁵¹ **Immunoassay Methods of Acetochlor Detection (Review of Existing Immunoassay Kits for Screening of Acetochlor and Other Acetanilides in Water)** Acetochlor Registration

-
- Partnership c/o ZENECA Ag Products 1800 Concord Pike Wilmington, Delaware 19897. March 1995.
- ⁵² J. Ashby H. Tinwell, P. A. Lefevre, J. Williams, L. Kier, I. -D. Adler and M. J. L. Clapp: **Evaluation of the mutagenicity of acetochlor to male rat germ cells. 1: *Mutat Res.* 24;393, (1997), pp. 263-281.**
- ⁵³ Hill, A. B., Jefferies, P. R., Quistad, G. B., and Casida, J. E.: **Dialkylquinoneimine metabolites of chloroacetanilide herbicides induce sister chromatid exchanges in cultured human lymphocytes. *Mutation Research* 395,(1997) pp. 159-171.**
- ⁵⁴ Liu SY, Chen YP, Yu HQ, Zhang SJ.: **Kinetics and mechanisms of radiation-induced degradation of acetochlor. *Chemosphere.* 59: 1, (2005), 13-19.**
- ⁵⁵ Brekken, J.F., and P.L. Brezonik: **Indirect photolysis of acetochlor: Rate constant of a nitrate-mediated hydroxyl radical reaction. *Chemosphere*, 36, (1998) pp. 2699–2704.**
- ⁵⁶ Zheng HH, Ye CM: **Photodegradation of acetochlor in water and UV photoproducts identified by mass spectrometry. *Journal of Environmental Sciences-China* 15:6, (2003), pp. 783-790.**
- ⁵⁷ S. Mária Welther: **Photochemical degradation of acetochlor. *Acta Biologica Hungarica*, 45:1, (1994), pp. 59-67.**
- ⁵⁸ Taylor JP, Mills MS, Burns RG.: **Dissipation of acetochlor and its distribution in surface and sub-surface soil fractions during laboratory incubations., *Pest Manag Sci.* 61:6, (2005), pp. 539-48.**
- ⁵⁹ Zhu J, Qiao X, Wang J, Qin S.: **Biodegradation of acetochlor in soil and its persistence against *Echinochloa crusgalli*. *Ying Yong Sheng Tai Xue Bao*, 17:3, (2006), pp. 489-92.**
- ⁶⁰ Xu J, Qiu X, Dai J, Cao H, Yang M, Zhang J, Xu M.: **Isolation and characterization of a *Pseudomonas oleovorans* degrading the chloroacetamide herbicide acetochlor. *Biodegradation*, 17:3, (2006), pp. 219-25.**
- ⁶¹ Liang J, Zhou Q.: **Single and binary-combined toxicity of methamidophos, acetochlor and Cu on earthworm *Eisenia foetida*. *The Journal of Applied Ecology*, 14:4, (2003), pp. 593-596.**
- ⁶² Qi-xing Z, Qian-ru Z, Ji-dong L.: **Toxic effects of acetochlor and methamidophos on earthworm *Eisenia foetida* in phaeozem, northeast China. *Journal of hEnvironmental Sciences (China)*, 18:4, (2006), pp. 741-745.**
- ⁶³ Zhou Q, Sun F, Guo G, Sun T.: **Influence of acetochlor on Pb forms and their bioavailability in phaeozem of northeast China. *Ying Yong Sheng Tai Xue Bao*, 15:10, (2004), pp. 1883-1886.**
- ⁶⁴ Hayes, W.J. and E.R. Laws (ed.). **Handbook of Pesticide Toxicology**, Vol. 3, Classes of Pesticides. Academic Press, Inc., NY 1990.
- ⁶⁵ Berg, G. L.,ed.1986. **Farm chemicals handbook**. Willoughby,OH: Meister Publishing Company.
- ⁶⁶ Racke, K.D. 1992. **The environmental fate of chlorpyrifos. *Rev.Environ.Contam. Toxicol.* 131.**
- ⁶⁷ US Environmental Protection Agency. June, 1989. **Registration Standard (Second Round Review) for the Reregistration of Pesticide Products Containing Chlorpyrifos**. Office of Pesticide Programs, US EPA, Washington, DC.
- ⁶⁸ M.S. Díaz-Cruz, D. Barceló: **Highly selective sample preparation and gas chromatographic–mass spectrometric analysis of chlorpyrifos, diazinon and their major metabolites in sludge and sludge-fertilized agricultural soils. *J. Chromatogr. A* 1132, (2006) 21.**
- ⁶⁹ Dow AgroSciences LLC. Chlorpyrifos: **The Science Behind Chlorpyrifos**

- ⁷⁰ Dilling W.L., Lickly L.C., Lickly T.D., Murphy P.G., McKellar R.L. **Organic Photochemistry. 19. Quantum yields for O, O-diethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) phosphorotioate (chlorpyrifos) and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in dilute aqueous solutions and their environmental phototransformation rates.** *Environ. Sci. Technol.* 18, (1984), pp. 540-543.
- ⁷¹ Racke K.D. **Environmental fate of chlorpyrifos.** *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 131, (1993) pp. 1-154.
- ⁷² U. S. Environmental Protection Agency. **Reregistration Eligibility Science Chapter for Chlorpyrifos, Fate and Environmental Risk Assessment Chapter;** Washington D.C.1998; p 9.
- ⁷³ **Dow AgroSciences' Response to U.S. EPA's Draft Reregistration Science Chapter for Chlorpyrifos, Fate and Environmental Risk Assessment Chapter** Dated November 24, 1998. Page 97
- ⁷⁴ Mugot W.F., Carraway E.R.: **Photodegradation Of Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-Oxon and 3,5,6-Trichloro-2-Pyridinol with Cu(II) in Aqueous Solutions.** Presented at the Southeast Regional Meeting of the American Chemical Society, Charleston, SC, November 13-16, 2002.
- ⁷⁵ Mugot W.F., Carraway E.R.: **Cu(II) Mediated Photodegradation of Chlorpyrifos.** Presented at the 23rd SETAC Annual Meeting, Salt Lake City, UT, November 16-20, 2002.
- ⁷⁶ Kamiya, M., and K. Kameyama: **Photochemical effects of humic substances on the degradation of organophosphorus pesticides.** *Chemosphere* 36, 1998, pp. 2337-2344.
- ⁷⁷ Kamiya, M., K. Kameyama, and S. Ishiwata: **Effects of cyclodextrins on photodegradation of organophosphorus pesticides in humic water.** *Chemosphere* 42, (2001), pp. 251-255.
- ⁷⁸ Herbert V.R., Hoonhout C., Miller G.C.: **Use of Satble Tracer Studies To Evaluate Pesticide Photolysis at Elevated Temperatures.** *J. Agric. Food Chem.* 48, (2000), 1916-1921.
- ⁷⁹ W. Bicker, M. Lämmerhofer, W. Lindner, J.: **Determination of chlorpyrifos metabolites in human urine by reversed-phase/weak anion exchange liquid chromatography-electrospray ionisation-tandem mass spectrometry.** *Chromatogr. B* 822, (2005), p. 160.
- ⁸⁰ Swtai and Singh Dileep K.: **Utilization of chlorpyrifos by *Aspergillus niger* and *A. flavus* as carbon and phosphorus source.** University of Delhi, Symposium no. 12.
- ⁸¹ Omar SA.: **Availability of phosphorus and sulfur of insecticide origin by fungi.** *Biodegradation*.9:5, (1998), pp. 327-336.
- ⁸² Tu CM.: **Effects of pesticides on activities of enzymes and microorganisms in a clay soil.** *J Environ Sci Health B.* 16:2, (1981), pp. 179-91.
- ⁸³ Gaberlein S, Spener F, Zaborosch C.: **Microbial and cytoplasmic membrane-based potentiometric biosensors for direct determination of organophosphorus insecticides.** *Appl Microbiol Biotechnol.* 54:5, (2000), pp. 652-658.
- ⁸⁴ Hua Fanga, Yue Qin Xiang, Yi Jie Hao, Xiao Qiang Chu, Xue Dong Pan, Jing Quan Yub, Yun Long Yu: **Fungal degradation of chlorpyrifos by *Verticillium* sp. DSP in pure cultures and its use in bioremediation of contaminated soil and pakchoi.** *International Biodeterioration & Biodegradation* 61, (2008), pp. 294-303.
- ⁸⁵ A.P.K. Jantunen, A. Tuikka, J. Akkanen, J.V.K. Kukkonen: **Bioaccumulation of atrazine and chlorpyrifos to *Lumbriculus variegatus* from lake sediments.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 71, (2008), pp. 860-868.
- ⁸⁶ Xiaohui Li, Jiandong Jiang, Lifeng Gu, Shinawar Waseem Ali, Jian He, Shunpeng Li: **Diversity of chlorpyrifos-degrading bacteria isolated from chlorpyrifos-contaminated samples.** *International Biodeterioration & Biodegradation* 62, (2008), pp. 331-335.

- ⁸⁷ Fuchs, A., L. C. Davidse, M. A. De Waard, P. J. G. M. De Witt: **Contemplations and speculations on novel approaches in the control of fungal plant diseases.** *Pestic. Sci.* 14, (1983), pp. 272-293.
- ⁸⁸ Vajna L.: **Növénypatogén gombák** (in.: Fungitoxikus anyagok és hatásmódjuk) 1987.
- ⁸⁹ Németh L.: **Búza fuzáriózis.** *Agronapló* 2003/1-2.
- ⁹⁰ Davidse, L. C., W. Flach: **Differential binding of benzimidazol-2-yl-carbamate to fungal tubuin as a mechanism of resistance to this antibiotic agent in mutant strains of *Aspergillus nidulans*.** *Journal of Cell Biology* 72, (1977), pp. 174-193.
- ⁹¹ Hassal, K. A.: **The chemistry of pesticides** (their metabolism, mode of action and uses in crop protection). The Macmillan Press Ltd., London, Basingstoke, 1982. 372 pp.
- ⁹² De Waard, M. A.: **Mechanism of action of the organophosphorus fungicide pyrazophos.** *Mededel. Landbowhogeschool, Wageningen* 74, (1974), p.14.
- ⁹³ Gasztonyi, M., G. Josepovits: **The activation of triadimefon and its role in selectivity of fungicide action.** *Pestic. Sci.* 10, (1979), pp. 57-65.
- ⁹⁴ Vonk, J. W.: **Metabolism of fungicides in plants.** In: Hutson D. H. and Roberts, T. R. 1982, *Progress in Pesticide Biochemistry and Toxicology.* John Wiley and Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1983. Vol. 3. p. 111-162.
- ⁹⁵ Siegel, M. R.: **Distribution of metabolism of metyl-2-benzimidazole-carbamate, the fungitoxic derivate of benomil, in strawberry plants.** *Phytopathology* 63: 1973. 890-896.
- ⁹⁶ FAO. **Pesticide residues in food.** *FAO Plant Production and Protection Paper* (1979).
- ⁹⁷ Zeiger, E. **Genotoxicity database.** In: *Carcinogenic Potency and Genotoxicity Databases.* CRC Press, Boca Raton, 1997. 687-729.
- ⁹⁸ WHO. **Benomyl UNEP/WHO International Programme on Chemical Safety,** Geneva, 1993.
- ⁹⁹ WHO **Carbendazim UNEP/WHO International Programme on Chemical Safety,** Geneva, 1993.
- ¹⁰⁰ Hess, R. A., Moore, B. J., Forrer, J., Linder, R. E. & Abuel-Atta, A. A.: **The fungicide benomyl (methyl 1-(butylcarbamoil) 2-benzimidazolecarbamate) causes testicular dysfunction by including the sloughing of germ cells and occlusion of efferent ductules.** *Fundam. Appl. Toxicol.* 17, 733-745, 1991.
- ¹⁰¹ Sax, N. I. & Lewis, R. J. : **Dangerous Properties of Industrial Materials,** Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- ¹⁰² Maff/PSD. **UK Review of MBC Fungicides Benomyl and Carnemdazim,** MAFF/PSD, York, 1997.
- ¹⁰³ Rodríguez, Y. Picó, G. Font, J. Mañes: **Analysis of carbendazim, benomyl, thiophanate methyl and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in fruits and vegetables after supercritical fluid extraction.** *Journal of Chromatography A:* 924: 1-2, (2001), pp 387-396.
- ¹⁰⁴ M. Anastassiades, W. Schwack: **Analysis of carbendazim, benomyl, thiophanate methyl and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in fruits and vegetables after supercritical fluid extraction.** Presented at the 2nd SFE–SFC–XSE Symposium, Siegen, 9–10 October 1997.
- ¹⁰⁵ Di Muccio, A., Girolimetti, S., Attard Barbini, D., Pelosi, P., Generali, T., Vergori, L., De Merulis, G., Leonelli, A., Stefanelli, P.: **Selective clean-up applicable to aqueous acetone extracts for the determination of carbendazim and thiabendazole in fruits and vegetables by high-performance liquid chromatography with UV detection.** *Journal of Chromatography A:* 833: 1, (1999), pp. 61-65.

- ¹⁰⁶ C. Blasco, G. Font and Y. Picó: **Comparison of microextraction procedures to determine pesticides in oranges by liquid chromatography–mass spectrometry.** *Journal of Chromatography A*: 970: 1-2, (2002), pp 201-212.
- ¹⁰⁷ J. L. Bernal, M. J. del Nozal, L. Toribio, J. J. Jiménez and J. Atienza: **High-performance liquid chromatographic determination of benomyl and carbendazim residues in apiarian samples.** *Journal of Chromatography A*: 787: 1-2, (1997), pp. 129-136. (Presented at the 25th Scientific Meeting of the Group of Chromatography and Related Techniques of the Spanish Royal Society of Chemistry, Barcelona, 20–25 October 1996).
- ¹⁰⁸ J. Garrido, M. de Alba, I. Jimenez, E. Casado, M. Luz Folgueiras: **Chromatographic analysis of imazalil and carbendazim in fruits method validation and residue monitoring program 1995.** *Journal of Chromatography A*: 765:1, (1997), pp 91-97.
- ¹⁰⁹ Karen A. Bean, Jack D. Henion: **Determination of carbendazim in soil and lake water by immunoaffinity extraction and coupled-column liquid chromatography–tandem mass spectrometry.** *Journal of Chromatography A*: 791:1-2, (1997), pp 119-112.
- ¹¹⁰ F. Sánchez-Rasero, T. E. Romero és C. G. Dios: **Liquid chromatographic determination of carbendazim in the presence of some normal soil constituents with photodiodearray detection.** *Journal of Chromatography A*: 538:2, (1991), pp 480-483.
- ¹¹¹ Escalada, J. P., A. Pajares, J. Gianotti, W.A. Massad, S. Bertolotti, F. Amat-Guerri, and N.A. García. **Dye-sensitized photodegradation of the fungicide carbendazim and related benzimidazoles.** *Chemosphere* 65, (2006), pp. 237-244.
- ¹¹² Panadés, R., A. Ibarz, and S. Esplugas. **Photodecomposition of carbendazim in aqueous solutions.** *Water Res* 34, (2000). pp. 2951-2954.
- ¹¹³ Mazellier, P. É. Leroy, and B. Legube. **Photochemical behavior of the fungicide carbendazim in dilute aqueous solution.** *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*; 153, (2002), pp. 221-227.
- ¹¹⁴ A. Boudina, C. Emmelin, A. Baaliouamer, M.F. Grenier-Loustalot, J.M. Chovelon, **Photochemical behaviour of carbendazim in aqueous solution.** *Chemosphere* 50, (2003), pp. 649–655
- ¹¹⁵ Mallat, E., Barcelo, D., Tauler, R.,: **Degradation study of benomyl and carbendazim in water by liquid chromatography and multivariate curve resolution methods.** *Chromatographia* 46: 7-8 (1997), pp. 342–350.
- ¹¹⁶ Tomlin. 1994. **The Pesticide Manual**, Tomlin Crop Protection Publications, Cambridge United Kingdom.
- ¹¹⁷ Watkins D.: **Photolysis of methylbenzimidazol-2-ylcarbamate.** *Chemosphere* 38:5, (1974), pp. 239-240.
- ¹¹⁸ Fleeker J. R., Laci H. M., Schults I. R. and Houkom E. C.: **Photolysis of methyl-2-benzimidazol carbamate.** *J. Agric. Food Chem.* 25:1, ((1977), pp. 51-55.
- ¹¹⁹ Aharonson N, Katan J.: **Delayed and enhanced biodegradation of soil-applied diphenamid, carbendazim, and aldicarb.** *Arch Insect Biochem Physiol.*22:3-4, (1993), pp.451-66.
- ¹²⁰ Burrows LA, Edwards CA.: **The use of integrated soil microcosms to assess the impact of carbendazim on soil ecosystems.** *Ecotoxicology.* 13:1-2, (2004), pp. 143-161.
- ¹²¹ Yarden O, Salomon R, Katan J, Aharonson N.: **Involvement of fungi and bacteria in enhanced and nonenhanced biodegradation of carbendazim and other benzimidazole compounds in soil.** *Can J Microbiol.* 36:1, (1990), 15-23.
- ¹²² Pattanasupong, A., Nagase,H., Sugimoto, E., Hori, Y., Hirata, K., Tani, K., Nasu, M. and Miyamoto, K.: **Degradation of carbendazim and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by**

-
- immobilized consortium on loofa sponge.** *Journal of Bioscience and Bioengineering*; 98:1, (2004), pp 28-33.
- ¹²³ Chantal J. G. M. Smulders, Tjerk J. H. Bueters, Regina G. D. M. Van Kleef, Henk P. M. Vijverberg: **Selective effects of carbamate pesticides on rat neuronal nicotinic acetylcholine receptors and rat brain acetylcholinesterase.** *Toxicology and Applied Pharmacology*, 193, (2003), pp. 139-146.
- ¹²⁴ Fang, S.C.: **Thiocarbamates.** In: Kearney, P.C. & Kaufman, D.D., ed. *Herbicides, chemistry, degradation, and mode of action.* New York, Marcel Dekker, 1975 Vol. 1, pp. 323-348.
- ¹²⁵ Weed Science Society of America. **Herbicide Handbook**, 7th Edition. Champaign, IL, 1994.4-8
- ¹²⁶ Wauchope, R. D., Buttler, T. M., Hornsby A. G., Augustijn-Beckers, P. W. M. and Burt, J. P. SCS/ARS/CES **Pesticide properties database for environmental decisionmaking.** *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123, (1992), pp. 4-21.
- ¹²⁷ Racskó József, Budai Lejla: **A szőlő gyomirtása.** Agrárágazat Mezőgazdasági havilap, 2005/2.
- ¹²⁸ U.S. Environmental Protection Agency. **Pesticide Fact Sheet Number 6: EPTC.** Office of Pesticides and Toxic Substances, Washington, DC, 1983.4-31
- ¹²⁹ A. Vidal, Z. Dinya, F. Mogyorodi Jr. and F. Mogyorodi: **Photocatalytic degradation of thiocarbamate herbicide active ingredients in water.** *Applied Catalysis B: Environmental* 21:4, (1999), pp. 259-267.
- ¹³⁰ Aqel W. Abu-Qare, Harry J. Duncan: **Photodegradation of the herbicide EPTC and the safener dichlormid, alone and in combination.** *Chemosphere* 46:8, (2002), pp. 1183-1189.
- ¹³¹ Casida, J.E., Kimmel, E.C., Ohkawa, H., & Ohkawa, R.: **Sulfoxidation of thiocarbamate herbicides and metabolism of thiocarbamate sulfoxides in living mice and liver enzyme systems.** *Pestic. Biochem. Physiol.*, 5, (1975), pp. 1-11.
- ¹³² Casida, J.E., Gray, R.A., Tilles, H.: **Thiocarbamate sulfoxides: potent, selective, and biodegradable herbicides.** *Science*, 184, (1974), 573-574.
- ¹³³ I Nagy, G Schoofs, F Compernelle, P Proost, J Vanderleyden and R de Mot: **Degradation of the thiocarbamate herbicide EPTC (S-ethyl dipropylcarbamothioate) and biosafening by Rhodococcus sp. strain NI86/21 involve an inducible cytochrome P-450 system and aldehyde dehydrogenase.** *J. Bacteriol.*, 177:3, (1995), pp. 676-687.
- ¹³⁴ Arnold, Scott M., Hickey, William J., Harris, Robin F., Talaat, Rasmy E.: **Integrating chemical and biological remediation of atrazine and s-triazine-containing pesticide wastes.** *Environmental Toxicology and Chemistry* 15:8, (1996), pp. 1255-1262.
- ¹³⁵ *FEBS Letters* (1986) 205, 269-274
- ¹³⁶ B. Mehlhorn, **The EU-list of priority substances - a new strategy against water pollution.** (No. 2477/2001/EC) Annex X of Water Framework Directive (2000/60/EC). 2001, Umweltbundesamt, Berlin.
- ¹³⁷ S. Giacomazzi, N. Cochet, **Environmental impact of diuron transformation: a review** *Chemosph.* 56, (2004), pp. 1021-1032.
- ¹³⁸ G. Durand, D. Barceló, J. Albaigés and M. Mansour: **Utilisation of liquid chromatography in aquatic photodegradation studies of pesticides: A comparison between distilled water and seawater.** *Chromatographia* 29, (1990), pp. 120-124.
- ¹³⁹ Djebbar, K.E, Zertal, A., Debbache, N., Sehili, T.: **Comparison of Diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes.** *Journal of Environmental Management*, 88:4, (2008), pp. 1505-1512.

-
- ¹⁴⁰ P. Mazellier and M. Bolte: **Photodegradation of diuron induced by iron(III) in the aquatic environment.** *Int. J. Anal. Chem.* 70, (1998), pp. 163–176.
- ¹⁴¹ P. Mazellier, J. Jirkovsky and M. Bolte: **Degradation of diuron photoinduced by iron(III) in aqueous solution.** *Pestic. Sci.* 49, (1997), pp. 259–267.
- ¹⁴² Katsumata, H., Sada, M., Nakaoka, Y., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K.: **Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO₂** *Journal of Hazardous Materials*, 171:1-3, (2009), pp. 1081–1087.
- ¹⁴³ F.S. Tanaka, B.L. Hoffer and R.G. Wien, **Photolysis of 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (diuron) in dilute aqueous solution.** *Toxicol. Environ. Chem.* 11, (1986), pp. 261–269.
- ¹⁴⁴ J. Jirkovský, V. Faure and P. Boule: **Photolysis of diuron.** *Pestic. Sci.* 50, (1997), 42.
- ¹⁴⁵ S. Canonica, B. Hellrung, P. Müller and J. Wirz: **Aqueous oxidation of phenylurea herbicides by triplet aromatic ketones.** *Environ. Sci. Technol.* 40, (2006), pp. 6636–6641.
- ¹⁴⁶ M. Carrier, C. Guillard, M. Besson, C. Bordes and H. Chermette: **Photocatalytic degradation of diuron: experimental analyses and simulation of HO[•] radical attacks by density functional theory calculations.** *J. Phys. Chem. A* 113, (2009), pp. 6347–6365.
- ¹⁴⁷ El-Deeb, B.A., Soltan, S.M., Ali, A.M., Ali, K.A.: **Detoxification of the herbicide diuron by Pseudomonas sp.** *Folia Microbiol.* 45 (2000 a), pp. 211–216.
- ¹⁴⁸ S. Giacomazzi, N. Cochet: **Environmental impact of diuron transformation: a review.** *Chemosphere* 56, (2004), pp. 1021–1032.
- ¹⁴⁹ Extoxnet (Extension Toxicology Network): **Pesticide Information Profiles: Simazine** 1996.
- ¹⁵⁰ G.W.Ware: **Fundamentals of Pesticides: A Self Instruction Guide**, 2nd Edition. Thomson Publications (Eds.), Fresno, CA, (1986), pp. 8-3
- ¹⁵¹ **Herbicide families:** Department of crop science – College Of Agriculture And Life Sciences: CS 414 - Weed Science Dr. Alan C. York NCSU Fall 2003 CS.414 Notes: Herbicide families: Chapter 8.
- ¹⁵² U.S. Environmental Protection Agency. Health Advisory Summary: **Simazine**. Office of Drinking Water, Washington, DC, 1988. 8-11
- ¹⁵³ Tworowski, T., Welker, W., Vass, G.: **Soil residues following repeat applications of diuron, simazine, and terbacil.** TEKTRAN United States Department of Agriculture. Agricultural Research Service. 1997.
- ¹⁵⁴ Burschel, P.: **Weed research.** 1, 1961. 131-141.
- ¹⁵⁵ Walker, A et. al.: **Weed research** 23, 1983. 373-383
- ¹⁵⁶ Keys, M. J.: **Pasture plant-back periods following application of simazine to control Vulpia spp.** NSW Agriculture, Queanbeyan, NSW, 2111. 1998. (Proceedings of the 9th Australian Agronomy Conference, Wagga wagga, 1998.)
- ¹⁵⁷ Wauchope, R. D., Buttler, T. M., Hornsby A. G., Augustijn-Beckers, P. W. M. and Burt, J. P. SCS/ARS/CES: **Pesticide properties database for environmental decisionmaking.** *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123: 1-157, (1992), pp. 8-21.
- ¹⁵⁸ Weed Science Society of America. **Herbicide Handbook**, Seventh Edition. Champaign, IL, 1994. 8-16
- ¹⁵⁹ U.S. Environmental Protection Agency. **National Survey of Pesticides in Drinking Water Wells.** Phase I Report. Washington, DC, 1990. 8-24

- ¹⁶⁰ U.S. Environmental Protection Agency. Health Advisory Summary: **Propazine**. Office of Drinking Water, Washington, DC, 1988. 8-10.
- ¹⁶¹ U. S. Environmental Protection Agency. EPA Method 525: **Determination of organic compounds in drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry**
- ¹⁶² U. S. Environmental Protection Agency. EPA Method 505: **Analysis of organohalide pesticides and commercial polychlorinated biphenyl (PCB) products in water by mikroextraction and gas chromatography**
- ¹⁶³ U. S. Environmental Protection Agency. EPA Method 619: **Determination of triazine pesticides in industrial and municipal wastewater**
- ¹⁶⁴ S. Navarro, N. Vela, C. García, G. Navarro: **Persistence of Simazine and Terbutylazine in a Semiarid Soil after Organic Amendment with Urban Sewage Sludge** *J. Agric. Food Chem.* 51, (2003), pp. 7359-7365.
- ¹⁶⁵ M.H. Perez, G. Penula: **Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes**, *Pll. Ctal. B.*, (2006), pp. 272-281.
- ¹⁶⁶ Evgenidou E, Fytianos K.: **Photodegradation of triazine herbicides in aqueous solutions and natural waters**. *J Agric Food Chem.* 50:22, (2002), pp. 6423-6427.
- ¹⁶⁷ G. Durand, D. Barcelo: **Determination of chlorotriazines and their photolysis products by liquid chromatography with photodiode-array and thermospray mass spectrometric detection**. *J. Chromatography A* 502, (1990), pp. 275-286.
- ¹⁶⁸ I.K Konstantinou, A.K. Zarkadis, T:A. Albanis: **Photodegradation of Selected Herbicides in Various Natural Waters and Soils under Environmental Conditions**. *Journal of Environmental Quality* 30, (2001), pp. 121-130.
- ¹⁶⁹ Parra, S., S.E. Stanca, I.K. Guasaquillo, R. Thampi: **Photocatalytic Degradation of Atrazine Using suspended and Supported TiO₂**. *Appl. Catal., B Environ.* 51, (2004), pp. 107-116.
- ¹⁷⁰ M.H. Pérez, G. Peñuela, M.I. Maldonado, O. Malato, P. Fernández-Ibáñez, I. Oller, W. Gernjak, S. Malato: **Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes**. *Appl. Cat. B: Environm.* 64, (2006), pp. 272-281.
- ¹⁷¹ R. Carabias-Martínez, E. Rodríguez-Gonzalo, E. Herrero-Hernández, F.J. Sánchez-San Román, M.G. Prado-Flores: **Determination of herbicides and metabolites by solid-phase extraction and liquid chromatography: Evaluation of pollution due to herbicides in surface and groundwaters**. *J. Chromatogr. A* 950, (2002), pp. 157-166.
- ¹⁷² I.K Konstantinou, A.K. Zarkadis, T:A. Albanis: **Photodegradation of Selected Herbicides in Various Natural Waters and Soils under Environmental Conditions**. *Journal of Environmental Quality* 30, (2001), pp. 121-130.
- ¹⁷³ O.L. Brun, N. Merlet, J.P. Croue and M. Doré: **Phototransformations de composés phytosanitaires en milieu aqueux**. *Sci. Tech. l'Eau* 26, (1993), pp. 97-101.
- ¹⁷⁴ V. Hequet, P. Cloirec, C. Gonzalez, B. Meunier: **Photocatalytic degradation of atrazine by porphyrin and phthalocyanine complexes**. *Chemosph.* 41, (2000), pp. 379-386.
- ¹⁷⁵ V. Hequet, C. Gonzalez, P. Cloirec, **Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach**. *Water Research*, 35, (2001), pp. 4253-4260.
- ¹⁷⁶ V. Andreu, Y. Picó, **Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods**. *TrAC Trends Anal. Chem.* 23, (2004), pp. 772-789.
- ¹⁷⁷ S.B. Huang, J.S. Stanton, Y. Lin, R.A. Yokley, **Analytical Method for the Determination of Atrazine and Its Dealkylated Chlorotriazine Metabolites in Water Using SPE Sample Preparation and GC-MSD Analysis**. *J. Agric. Food Chem.* 51, (2003), pp. 7252-7258.

- 178 A. Hiskia, M. Ecke, A. Troupis, A. Kokorakis, H. Hennig, and E. Papaconstantinou: **Sonolytic, Photolytic, and Photocatalytic Decomposition of Atrazine in the Presence of Polyoxometalates.** *Environ. Sci. Technol.*, 35:11, (2001), pp 2358–2364.
- 179 Salmain, M., Fischer-Durand, N., Pradier, C.M.: **Infrared optical immunosensor: Application to the measurement of the herbicide atrazine.** *Analytical Biochemistry*, 373:1, (2008), pp. 61-70.
- 180 Singh P, Suri CR, Cameotra SS.: **Isolation of a member of Acinetobacter species involved in atrazine degradation.** *Biochem Biophys Res Commun.* 317:3, (2004), pp. 697-702.
- 181 de Souza ML, Sadowsky MJ, Wackett LP.: **Atrazine chlorohydrolase from Pseudomonas sp. strain ADP: gene sequence, enzyme purification, and protein characterization.** *J Bacteriol.*178:16, (1996), pp. 4894-4900.
- 182 el-Abyad MS, Abou-Taleb AM.: **Effects of the herbicides simazine and bromophenoxim on the microflora of two soil types in Egypt.** *Zentralbl Mikrobiol.* 140:8, (1985), pp. 607-619.
- 183 Gaur AC, Misra KC.: **Dynamics of microbial population in soil as influenced by simazine and ecological factors.** *Zentralbl Bakteriell Naturwiss.*133:4, (1978), pp. 357-361.
- 184 **Az adszorpciós folyamatok szerepe a herbicidek inaktiválásában,** MezőHír, Mezőgazdasági Szaklap, VIII. évfolyam, 2004. március
- 185 Pudukadu Munusamy Ayyasamy, Saho Chun, Sanghoon Lee: **Desorption and dissolution of heavy metals from contaminated soil using Shewanella sp. (HN-41) amended with various carbon sources and synthetic soil organic matters.** *Journal of Hazardous Materials*, 161: 2-3, (2009), pp. 1095-102.
- 186 H. Faghihian, M. Ghannadi Maragehb, H. Kazemian: **The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater.** *Applied Radiation and Isotopes* 50, (1990), pp. 655-660.
- 187 A. Ansari Mahabadi, M.A. Hajabbasi, H. Khademi, H. Kazemian: **Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite.** *Geoderma*, 137, (2007), pp. 388–393.
- 188 M.S. Liphadzi, M.B. Kirkham: **Availability and plant uptake of heavy metals in EDTA-assisted phytoremediation of soil and composted biosolids.** *South African Journal of Botany*, 72, (2006), pp. 391–397.
- 189 Wang HQ, Lu SJ, Li H, Yao ZH.: **EDTA-enhanced phytoremediation of lead contaminated soil by Bidens maximowicziana.** *Journal of Environmental Sciences* 19, (2007), pp. 1496-1499.
- 190 Eker S, Ozturk L, Yazici A, Erenoglu B, Romheld V, Cakmak I.: **Foliar-applied glyphosate substantially reduced uptake and transport of iron and manganese in sunflower (Helianthus annuus L.) plants.** *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54:26, (2006), pp .10019-10025.
- 191 **What is Bioavailability?** <http://www.wisegeek.com/what-is-bioavailability.htm>
- 192 **Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications.** Authors: Committee on Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments, National Research Council. (Paperback ISBN-10: 0-309-08625-6; ISBN-13: 978-0-309-08625-7)
- 193 Maier, R. **Bioavailability and its importance to bioremediation.** In Valdes, J.J.; Eds, *International Society for Environmental Biotechnology: Environmental Monitoring and Bidiagnostics.* Chapter in Bioremediation; Kluwer Academic Publishers: Norwell, MA, 2000; 59–78.

- 194 Hance, R. J. **Relationship between partition data and the adsorption of some herbicides by soils.** *Nature* 214, (1967), pp. 630-631.
- 195 Bailey, G. W., and J. L. White: **Factors influencing the adsorption, desorption, and movement of pesticides in soil.** *Residue Rev.* 32, (1970), pp. 29-92.
- 196 Walker, A., G. G. Briggs, M. P. Greaves, R. J. Hance, and A. R. Thompson. 1982. **Herbicides in soil.** Pp 87-105 In: *Weed Control Handbook: Principles.* H. A. Roberts (ed.). England: Blackwell Scientific Publications.
- 197 Stevenson, FJ. 1994. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions.** New York: John Wiley and Sons.
- 198 Mueller-Warrant, GW.: **Duration of control from preemergence herbicides for use in non-burned grass seed crops.** *Weed Tech.* 13, (1999), pp. 439-449.
- 199 Blumhorst, MR, JB Weber, and LR Swain.: **Efficacy of selected herbicides as influenced by soil properties.** *Weed Technology* 4, (1990), pp. 279-283.
- 200 Regitano JB, Koskinen WC, Sadowsky MJ.: **Influence of Soil Aging on Sorption and Bioavailability of Simazine.** *J Agric Food Chem.* 54:4, (2006), pp. 1373-1379.
- 201 Taylor, J. P., Mills, M. S., Burns, R. G.,: **Sorption and desorption behaviour of acetochlor in surface, subsurface and size-fractionated soil.** *European Journal of Soil Science*, 55, (2004), pp. 671-679.
- 202 Nemeth-Konda, L., Füleky, Gy., Morovjan, Gy., Csokan, P. (2002): **Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil.** *Chemosphere* 48:5, (2006), pp. 545-552.
- 203 Y.L. Yu, X.M. Wu, S.N. Li, H. Fang, Y.J. Tan and J.Q. Yu: **Bioavailability of butachlor and myclobutanil residues in soil to earthworms.** *Chemosphere* 59:7, (2005), pp 961-967.
- 204 Boul, H. L., M. L. Garnham, D. Hucker, D. Baird, and J. Aislabie. 1994. Influence of agricultural practices on the levels of DDT and its residues in soil. *Environ. Sci. Technol.* 28:1397-1402.
- 205 Morrison, D. E., B. K. Robertson, and M. Alexander.: **Bioavailability to earthworms of aged DDT, DDE, DDD, and dieldrin in soil.** *Environ. Sci. Technol.* 34, (2000), pp. 709-713.
- 206 de Andrea MM, Papini S.: **Influence of soil properties on bioaccumulation of 14C-simazine in earthworms *Eisenia foetida*.** *J Environ Sci Health B.*40:1, (2005), pp. 55-58.
- 207 Kloskowski R, Fuhr F.: **Aged and bound herbicide residues in soil and their bioavailability. Part 2: Uptake of aged and non-extractable (bound) [carbonyl-14C] methabenzthiazuron residues by maize.** *J Environ Sci Health B.* 22:6, (1987), pp. 623-642.
- 208 Scribner, S. L., T. R. Benzing, S. Sun and S. A. Boyd.: **Desorption and bioavailability of aged simazine residues in soil from a continuous corn field.** *J. Environ. Qual.* 21, (1992), pp. 115-120.
- 209 Regitano JB, Koskinen WC, Sadowsky MJ.: **Influence of Soil Aging on Sorption and Bioavailability of Simazine.** *J Agric Food Chem.* 54:4, (2006), pp. 1373-1379.
- 210 Manuel Arias-Estévez, Eugenio López-Periago, Elena Martínez-Carballo, Jesús Simal-Gándara, Juan-Carlos Mejuto, Luis García-Río: **The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources.** *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 123:4, (2008), pp 247-260.
- 211 J.E. Delphin, J.Y. Chapot: **Leaching of atrazine, metolachlor and diuron in the field in relation to their injection depth into a silt loam soil.** *Chemosphere*, 64:11, (2006), pp. 1862-1869.

- ²¹² A.M.A. van der Linden, A. Tiktak, J.J.T.I. Boesten, A. Leijnse: **Influence of pH-dependent sorption and transformation on simulated pesticide leaching.** *Science of The Total Environment*, 407:10, (2009), pp. 3415-3420.
- ²¹³ F. Worrall, M. Fernandez-Perez, A. C. Johnson, F. Flores-Cespedes, E. Gonzalez-Pradas: **Limitations on the role of incorporated organic matter in reducing pesticide leaching.** *Journal of Contaminant Hydrology*, 49:3-4, (2001), pp. 241-262.
- ²¹⁴ Dana B. Barr: **Biomonitoring of exposure to pesticides.** *Journal of Chemical Health and Safety*, 15:6, (2008), pp. 20-29.
- ²¹⁵ Spyros K. Golfinopoulos, Anastasia D. Nikolaou, Maria N. Kostopoulou, Nikos K. Xilourgidis, Maria C. Vagi, Dimitris T. Lekkas **Organochlorine pesticides in the surface waters of Northern Greece.** *Chemosphere*, 50:4, (2003), pp. 507-516.
- ²¹⁶ Cristina Kestenholz, Philip C. Stevenson, Steven R. Belmain: **Comparative study of field and laboratory evaluations of the ethnobotanical *Cassia sophora* L. (Leguminosae) for bioactivity against the storage pests *Callosobruchus maculatus* (F.) (Coleoptera: Bruchidae) and *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae).** *Journal of Stored Products Research*, 43:1, (2007), pp. 79-86.
- ²¹⁷ M. Vanclooster, J. J. T. I. Boesten, M. Trevisan, C. D. Brown, E. Capri, O. M. Eklo, B. Gottesbüren, V. Gouy, A. M. A. van der Linden: **A European test of pesticide-leaching models: methodology and major recommendations.** *Agricultural Water Management*, 44:1-3, (2000), pp 1-19.
- ²¹⁸ M. M. Hantush, M. A. Mariño, M. R. Islam: **Models for leaching of pesticides in soils and groundwater.** *Journal of Hydrology*, 227: 1-4, (2000), pp. 66-83.
- ²¹⁹ Klein, M., Hosang, J., Schäfer, H., Erzgräber, B., Ressler, H.: **Comparing and evaluating pesticide leaching models: Results of simulations with PELMO.** *Agricultural Water Management*, 44:1-3, (2000), pp.263-281.
- ²²⁰ L. Fava, M.A. Orrù, A. Crobe, A. Barra Caracciolo, P. Bottoni, E. Funari: **Pesticide metabolites as contaminants of groundwater resources: assessment of the leaching potential of endosulfan sulfate, 2,6-dichlorobenzoic acid, 3,4-dichloroaniline, 2,4-dichlorophenol and 4-chloro-2-methylphenol.** *Microchemical Journal*, 79: 1-2, (2005), pp. 207-211.
- ²²¹ M.J. Whelan, E.J. Davenport, B.G. Smith: **A globally applicable location-specific screening model for assessing the relative risk of pesticide leaching.** *Science of The Total Environment*, 377:2-3, (2007), pp. 192-206.
- ²²² A. Tiktak, D. S. de Nie, J. D. Piñeros Garcet, A. Jones, M. Vanclooster: **Assessment of the pesticide leaching risk at the Pan-European level. The EuroPEARL approach.** *Journal of Hydrology*, 289:1-4, (2004), pp. 222-238.
- ²²³ Yoshihisa Shirasaki, Katsuhiro Inada, Jun Inoue, Masayuki Nakamura: **Isolation and structure elucidation of the major photodegradation products of loteprednol etabonate.** *Steroids*, 69:1, (2004), pp. 23-34.
- ²²⁴ Gangming Xu, Wei Zheng, Yingying Li, Shenghui Wang, Jingshun Zhang, Yanchun Yan: **Biodegradation of chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol by a newly isolated *Paracoccus* sp. strain TRP.** *International Biodeterioration & Biodegradation* 62:1, (2008), pp. 51-56.
- ²²⁵ Moisés Canle Lopez, M. Isabel Fernandez, Santiago Rodriguez, J. Arturo Santaballa, Steen Steenken,Emmanuelle Vulliet: **Mechanisms of Direct and TiO₂-Photocatalysed UV Degradation of Phenylurea Herbicides.** *ChemPhysChem* 6:10, (2005), pp.2064 – 2074.

- 226 M. Canle L., J.A. Santaballa, E. Vulliet: **On the mechanism of TiO₂-photocatalyzed degradation of aniline derivatives.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 175, (2005), pp. 192–200.
- 227 M.E. Sánchez, I.B. Estrada, O. Martínez, J. Martín-Villacorta, A. Aller, A. Morán: **Influence of the application of sewage sludge on the degradation of pesticides in the soil.** *Chemosphere*, 57:7, (2004), pp. 673–679.
- 228 E.M. Thurman, Imma Ferrer, Rick Parry: **Accurate mass analysis of ethanesulfonic acid degradates of acetochlor and alachlor using high-performance liquid chromatography and time-of-flight mass spectrometry.** *Journal of Chromatography A*, 957, (2002), pp. 3–9.
- 229 T. Dagnac, R. Jeannot, C. Mouvet, N. Baran: **Determination of oxanilic and sulfonic acid metabolites of acetochlor in soils by liquid chromatography–electrospray ionisation mass spectrometry.** *Journal of Chromatography A*, 957, (2002), pp. 69–77.
- 230 Karel Martínez, Imma Ferrer, Damia Barcelo: **Part-per-trillion level determination of antifouling pesticides and their byproducts in seawater samples by off-line solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatography– atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry.** *Journal of Chromatography A*, 879, (2000), pp. 27–37.
- 231 Ricard Panadeas, Albert Ibarz, Santiago Esplugas: **Photodecomposition of Carbendazim in Aqueous Solutions.** *Wat. Res.* 34:11, (2000), pp. 2951–2954.
- 232 Durand, G., Barceló, D.: **Confirmation of chlorotriazine pesticides, their degradation products and organophosphorus pesticides in soil samples using gas chromatography-mass spectrometry with electron impact and positive- and negative-ion chemical ionization.** *Analytica Chimica Acta*, 243, (1991), pp. 259–271.
- 233 J. Tronczynski, C. Munsch, G. Durand, D. Barceló: **Monitoring of trace-levels of herbicides and their degradation products in the river Rhône, France, by gas chromatography-mass spectrometry.** *The Science of The Total Environment*, 132:2-3, (1993), pp. 327–337.
- 234 Brunius G.: **Technical aspects of 3',6'-diacetyl fluorescein for vital fluorescent staining of bacteria.** *Current Biology* 4, (1980), pp. 321–323.
- 235 Lundgren B.: **Fluorescein diacetate as a stain of metabolically active bacteria in soil.** *Oikos* 36, (1981), pp. 17–22.
- 236 Schrürer J, Rosswall T: **Fluorescein diacetate hydrolysis as a measure of total microbial activity in soil and litter.** *Appl Environ Microbiol* 6, (1982), pp. 1256–1261
- 237 Adam G., Duncan H.: **Development of a sensitive and rapid method for the measurement of total microbial activity using fluorescein diacetate (FDA) in a range of soils.** *Soil Biology and Biochemistry* 33, (2001), pp. 943–951.
- 238 V. Hequet, P. Cloirec, C. Gonzalez, B. Meunier: **Photocatalytic degradation of atrazine by porphyrin and phthalocyanine complexes.** *Chemosph.* 41, (2000), pp. 379–386.
- 239 V. Hequet, C. Gonzalez, P. Cloirec: **Photochemical processes for atrazine degradation: methodological approach.** *Water Research*, 35, (2001), pp. 4253–4260.
- 240 S. Giacomazzi, N. Cochet: **Environmental impact of diuron transformation: a review** *Chemosph.* 56, (2004), pp. 1021–1032.
- 241 B. Mehlhorn, **The EU-list of priority substances - a new strategy against water pollution.** (No. 2477/2001/EC) Annex X of Water Framework Directive (2000/60/EC). 2001, Umweltbundesamt, Berlin.
- 242 Yarden O, Salomon R, Katan J, Aharonson N.: **Involvement of fungi and bacteria in enhanced and nonenhanced biodegradation of carbendazim and other benzimidazole compounds in soil.** *Can J Microbiol.* 36:1, (1990), pp. 15–23.
- 243 Taylor JP, Mills MS, Burns RG.: **Dissipation of acetochlor and its distribution in surface and sub-surface soil fractions during laboratory incubations.** *Pest Manag Sci.* 61:6, (2005), pp. 539–548.
- 244 **Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America.** 6. edition, Champaign, IL. 1989.

-
- ²⁴⁵ Singh P, Suri CR, Cameotra SS.: **Isolation of a member of Acinetobacter species involved in atrazine degradation.** *Biochem Biophys Res Commun.* 7:317, (2004), pp. 697-702.
- ²⁴⁶ de Souza ML, Sadowsky MJ, Wackett LP.: **Atrazine chlorohydrolase from *Pseudomonas* sp. strain ADP: gene sequence, enzyme purification, and protein characterization.** *J Bacteriol.* 178:16, (1996), pp. 4894-4900.
- ²⁴⁷ el-Abyad MS, Abou-Taleb AM.: **Effects of the herbicides simazine and bromophenoxim on the microflora of two soil types in Egypt.** *Zentralbl Mikrobiol.* 140:8, (1985), pp. 607-619.
- ²⁴⁸ Gaur AC, Misra KC.: **Dynamics of microbial population in soil as influenced by simazine and ecological factors.** *Zentralbl Bakteriell Naturwiss.* 133:4, (1978), pp. 357-361.
- ²⁴⁹ Swtai and Singh Dileep K.: **Utilization of chlorpyrifos by *Aspergillus niger* and *A. flavus* as carbon and phosphorus source.** *University of Delhi, Symposium no. 12.*
- ²⁵⁰ Gaberlein S, Spener F, Zaborosch C.: **Microbial and cytoplasmic membrane-based potentiometric biosensors for direct determination of organophosphorus insecticides.** *Appl Microbiol Biotechnol.* 54:5, (2000), pp. 652-658.
- ²⁵¹ Tu CM.: **Effects of pesticides on activities of enzymes and microorganisms in a clay soil.** *J Environ Sci Health B.* 16:2, (1981), pp. 179-191.
- ²⁵² Swati and Singh, D.K.: **Utilization of chlorpyrifos by *Aspergillus niger* and *A. flavus* as C and P source.** *17th World Congress of Soil Science*, 14 - 21 Aug 2001, Bangkok, Thailand.
- ²⁵³ D. Virág, Z. Naár, A. Kiss: **Microbial toxicity of pesticide derivatives produced with UV-photodegradation.** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 79., 356-359, 2007.
- ²⁵⁴ D. Virág, Z. Naár, A. Kiss: **Investigation of potential biological impact of distinctive pesticides and their degradates.** *Acta Microbiologica et Immunologica Hungarica*, 54, (2007), p. 143.
- ²⁵⁵ D. Virág, Z. Naár, A. Kiss: **Sensitivity of Common Soil Microfungi to the UV-photodegradation Derivatives of Pesticides.** *Acta Microbiologica et Immunologica Hungarica*, 55, (2008), p. 257.
- ²⁵⁶ A. Kiss, D. Virág: **Interpretation and modelling of environmental behaviour of diverse pesticides by revealing photodecomposition mechanisms.** *Microchemical Journal.* 92:2, (2009), pp. 119-122.
- ²⁵⁷ A. Kiss, D. Virág: **Photostability and photodegradation pathways of distinctive pesticides.** *Journal of Environmental Quality*, 38: 1, (2009), pp. 157-163.
- ²⁵⁸ A. Kiss, D. Virág: **Interpretation and Modelling of Environmental Behaviour of Diverse Pesticides by revealing Photodecomposition Mechanisms.** *In: Pesticides – Formulations, Effects, Fate.* (Ed.: Margarita Stoytcheva) InTech, 2011. pp. 661-668. (ISBN: 978-953-307-532-7)