

Peszticidok a talajban

Dr. Földényi Rita

**Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszék
Pannon Egyetem
Veszprém**



Peszticidek (növényvédőszer)

Olyan vegyi anyagok, amelyeket tudatosan alkalmaznak a (haszon)növények bármely részét károsító, az élővilághoz tartozó különböző fajok, fajcsoportok, populációk pusztítására, tehát biológiai aktivitással rendelkeznek.



Peszticidek csoportosítása

Biológiai aktivitás típusa szerinti csoportosításuk:

- kórokozók ellen ható vegyszerek: **gombaölőszerek (fungicidek)**, mezőgazdasági *antibiotikumok*, *baktericidek*, *viricidek*
- **gyomirtószerek (herbicidek)**
- állati kártevők ellen ható szerek (zoocidok): **rovarölőszerek (inszekticidek)**, atkaölőszerek (*akaricidek*), fonálférgek ellen ható anyagok (*nematicidek*), csigaölőszerek (*molluszkicidek*), rágcsálóirtók (*rodenticidek*), vadriasztószerek (*repellensek*)
- egyéb: növények növekedését befolyásoló szerek (*regulátorok*), vetőmag védelmét szolgáló szerek (*csávázószerek*), *feromonok*
- hatást elősegítő, fokozó illetve kivédő *segédanyagok* (pl. *antidótumok*)



Szerformátumok



Formálás:

célja, hogy valamely biológiailag aktív vegyületet illetve több vegyület keverékét a kívánt hatás kifejtésére alkalmassá tegyünk.

Adalékanyagok szerepe!

Az egyes *szerformátumok* csoportosítása fizikai formájuk alapján:

- *szilárd szerformák* (pl. D, WP, G)
- *folyékony szerformák* (pl. WSC, EC, ULV)
- (*aeroszol készítmények*)

Nevezéktan

Márkanév: a készítmény regisztrált ® kereskedelmi neve

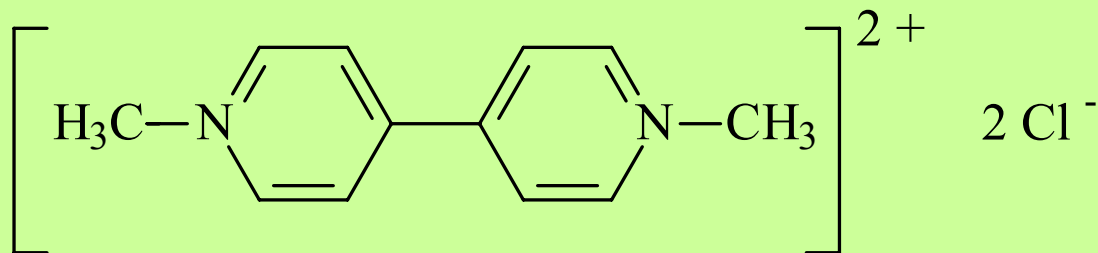
Pl. Gramoxone

Nemzetközi vagy általános név (common name): a készítmények *hatóanyagainak* nemzetközileg elfogadott, *szabványosított neve* (kémiai megfelelője: triviális név)

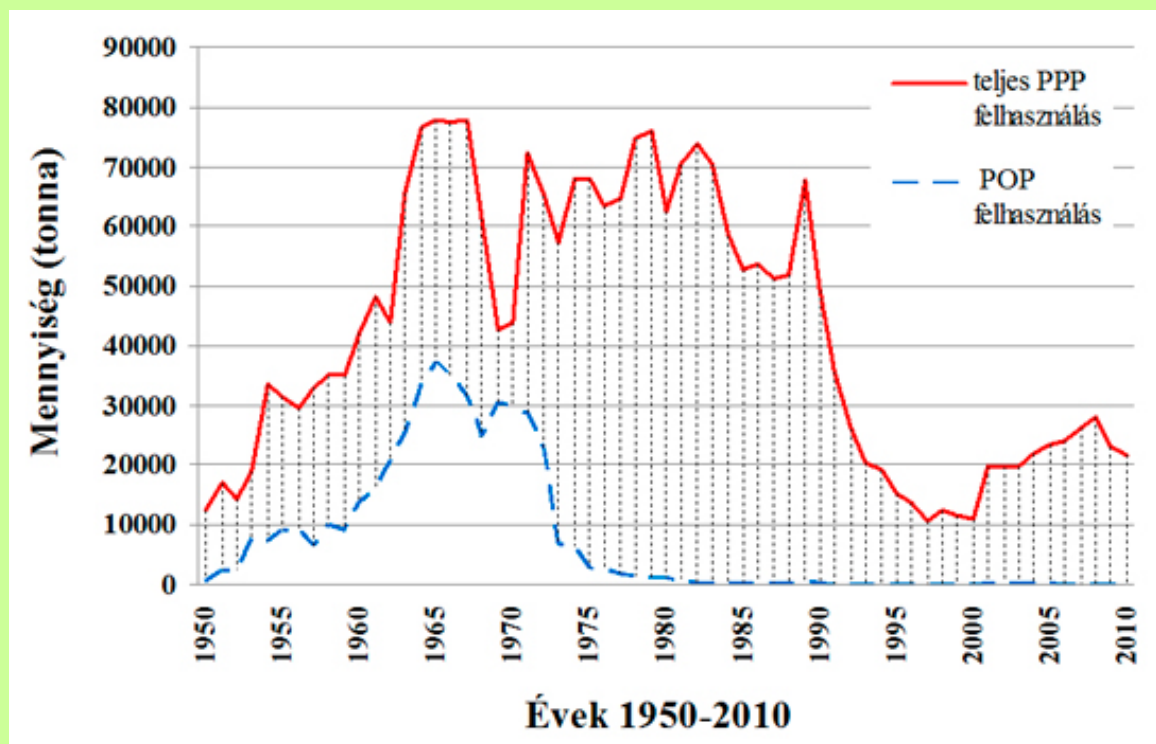
Pl. paraquat

Kémiai név: a hatóanyagok elnevezése szerkezetük alapján

Pl. 1,1'-dimetil-4,4'-dipiridílium-klorid

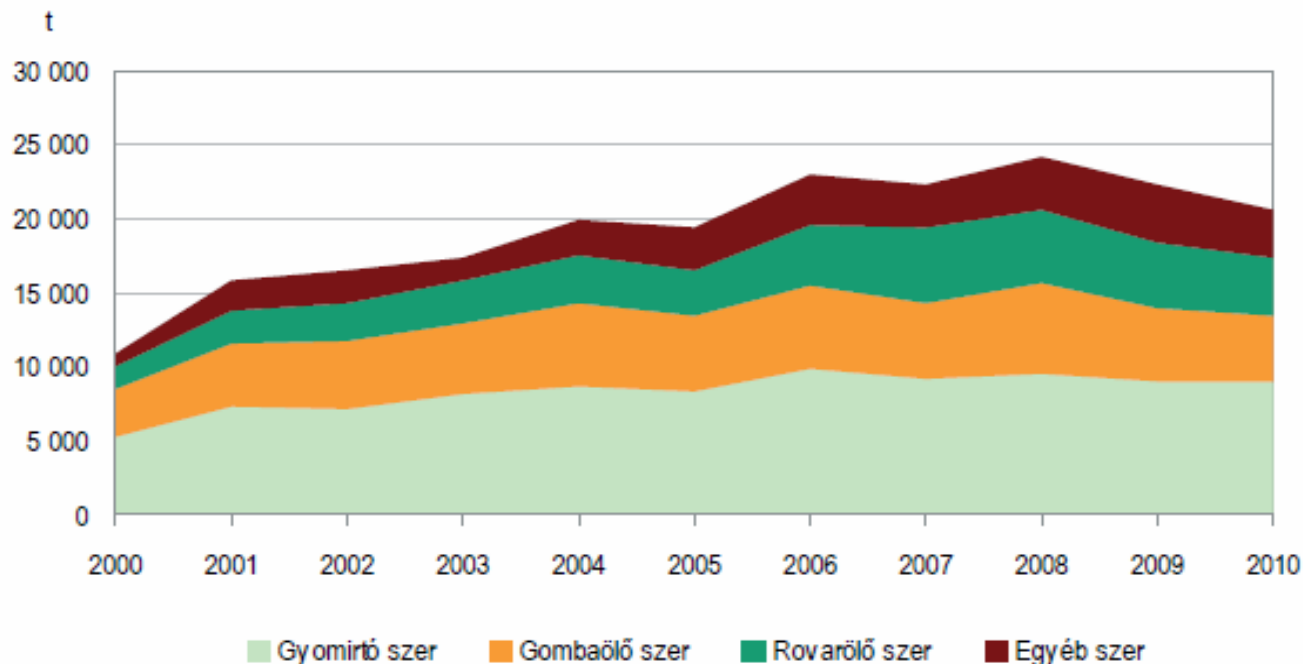


Hazai növényvédőszer-felhasználás I.



A teljes növényvédőszer-felhasználás (PPP: plant protection product) és ezen belül a perzisztens hatóanyag-tartalmú (POP: persistent organic pollutant) készítmények felhasználásának alakulása **1950 és 2010 között.**

Hazai növényvédőszer-felhasználás II.



**Az értékesített hatóanyagok mennyisége a biológiai aktivitás szerint
2000 és 2010 között**

2010: az értékesített szerek mennyiségének *43%-a gyomirtószer!*

Híres hatóanyagok

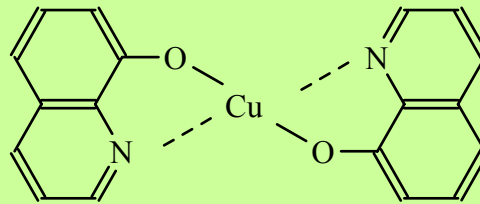
Fungicidok

Szervetlen gombaölőszerek

CuSO_4 ; bordeaux-i (bordói) lé: CuSO_4 és Ca(OH)_2 keveréke

Fémorganikus vegyületek

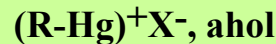
Cu



réz-oxi-kinolát (rézoxinát)

EÜ: Toxicitásuk melegvérűekre általában kicsi, széles fungicid hatásspektrummal rendelkeznek.

Hg

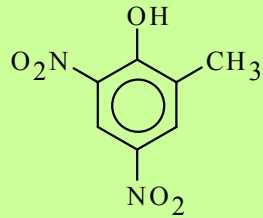


R=alkil, aril; X=egyértékű savmaradék

EÜ: SH-gátlók, gyulladást, sejtelhalást, túlérzékenységet, idegrendszeri és vesekárosodást okoznak.

Inszekticidek

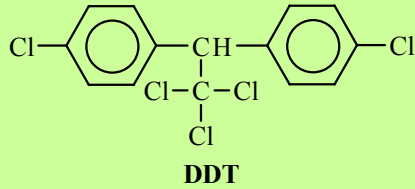
Fenol-származékok



DNOC

EÜ: oxidatív foszforiláció gátlók

Klórozott szénhidrogének

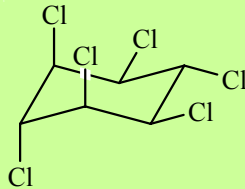


DDT

DDT: Diklór-Difenil-Triklór-etán

DDD: Diklór-Difenil-Diklór-etán

DDE: Diklór-Difenil-Etilén

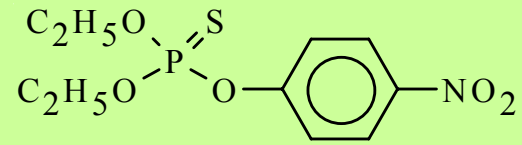


lindán (γ -HCH)

EÜ: karcinogén

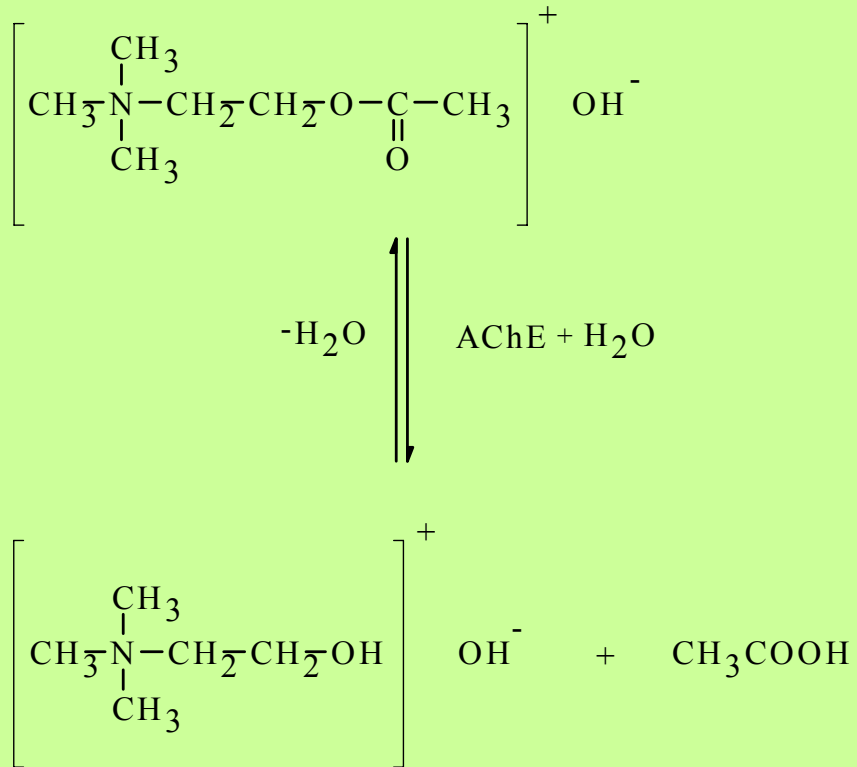


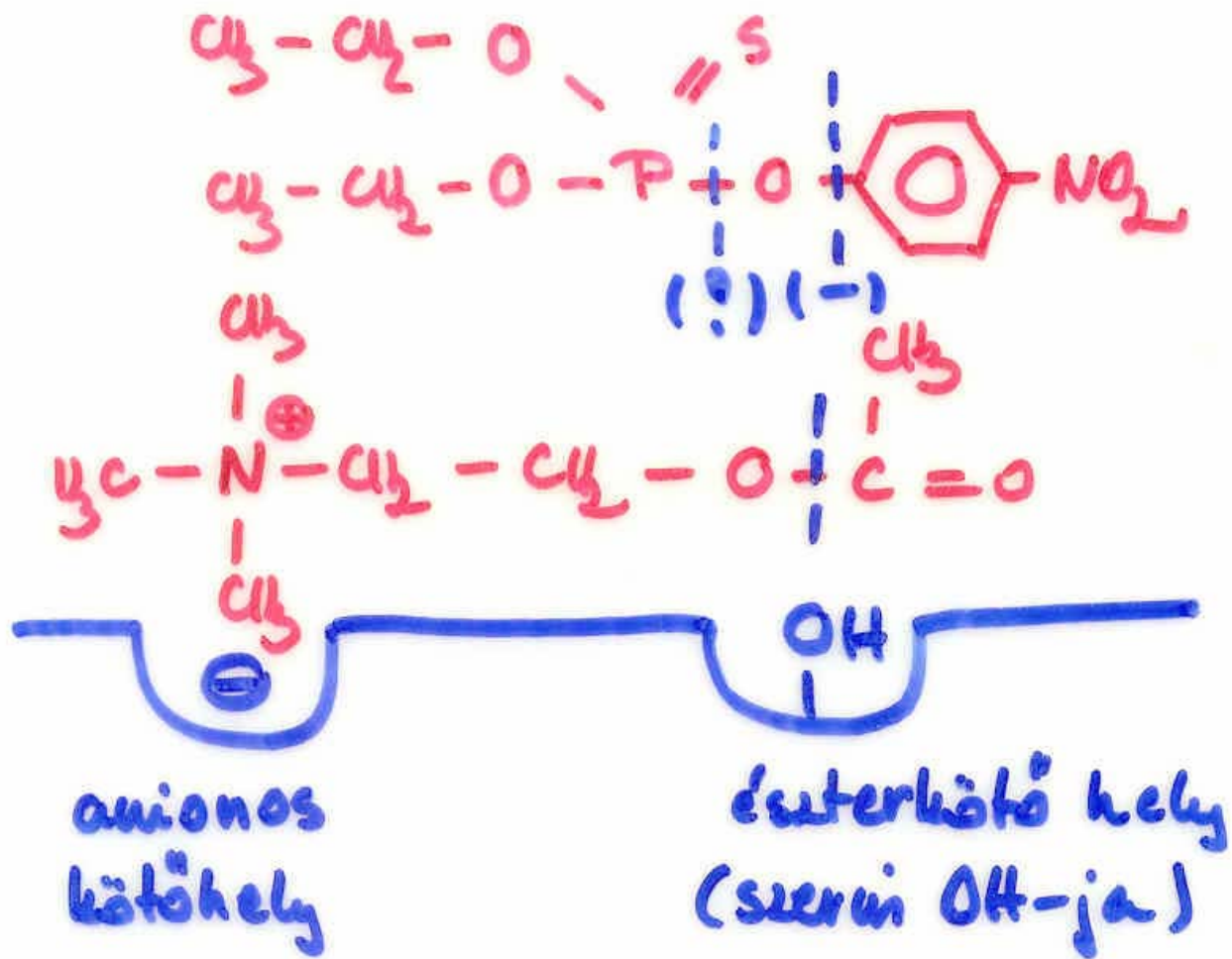
Szerves foszforvegyületek



paration

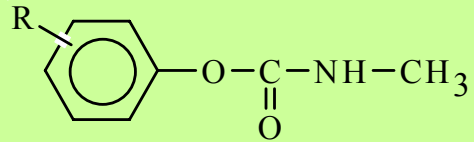
EÜ: Acetil-kolinészteráz (AChE) gátlása





AChE

Karbamátok

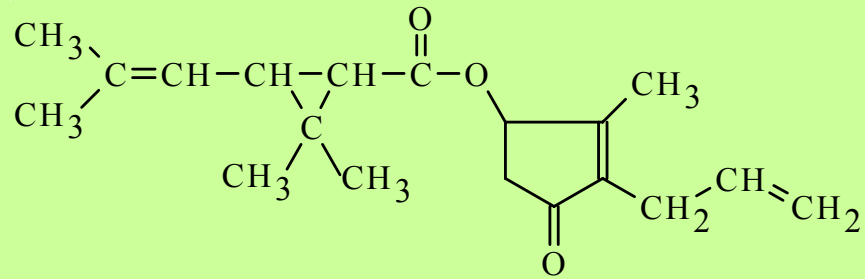


fenolok monometil-karbamátjai (leggyakoribb karbamát inszekticidek)

EÜ: acetyl-kolinészteráz gátlása

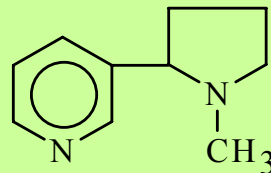
Természetes eredetű rovarölőszerek

Piretroidok



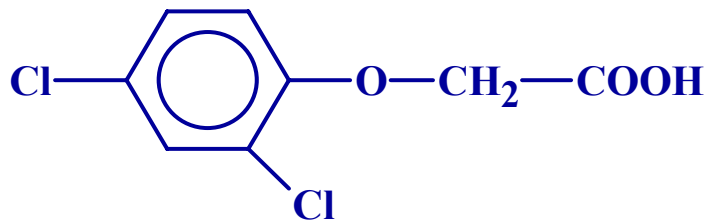
alletrin

Nikotin

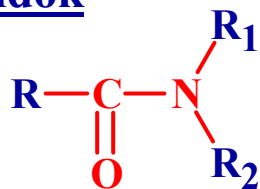


EÜ: erős ideg- és gyomorméreg

Klórozott fenoxi-ecetsavak, pl. 2,4-D

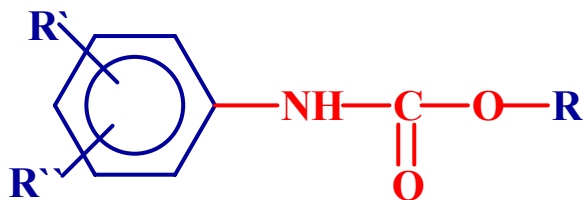


Karbonsav-amidok



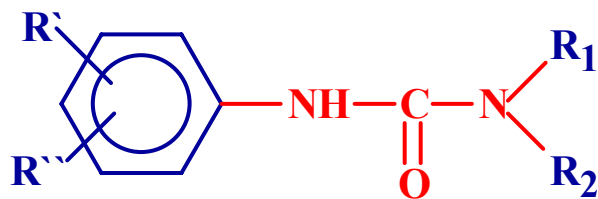
R=alkil, klór-alkil; R₁=alkil, szubsztituált v. szubsztituálatlan fenil; R₂=H, alkil, alkoxi

Karbamátok



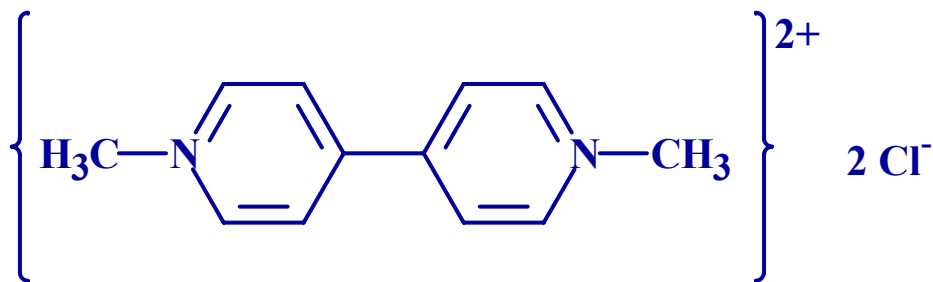
R=alkil; R',R''=H, alkil, halogén

Karbamidok

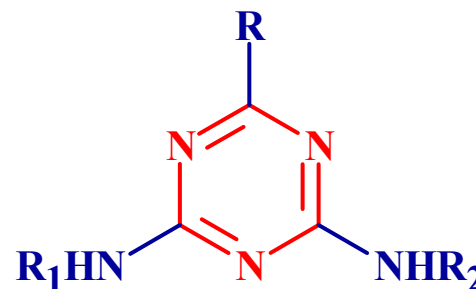


R₁,R₂=alkil, alkoxi; R',R''=H, Hlg, alkil, alkoxi

Dipiridílium-herbicidek (2,2`-, 2,4`-és a 4,4`-dipiridil-származékok pl. parakvát

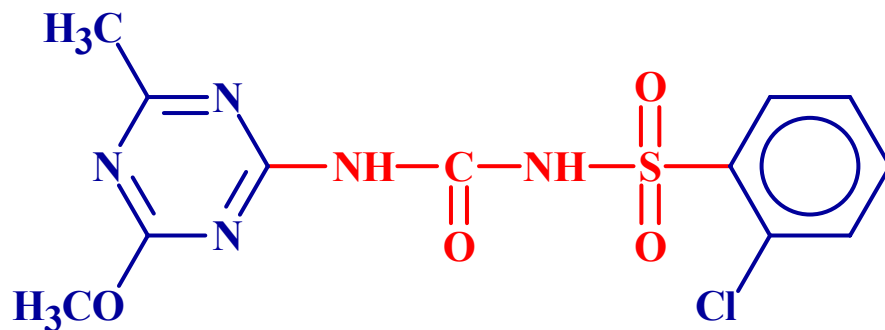


s-Triazin-vázatot tartalmazó vegyületek



R=Cl, SCH₃, OCH₃
R₁, R₂=alkil

Szulfonil-karbamidok (g/ha dózis), pl. klórszulfuron



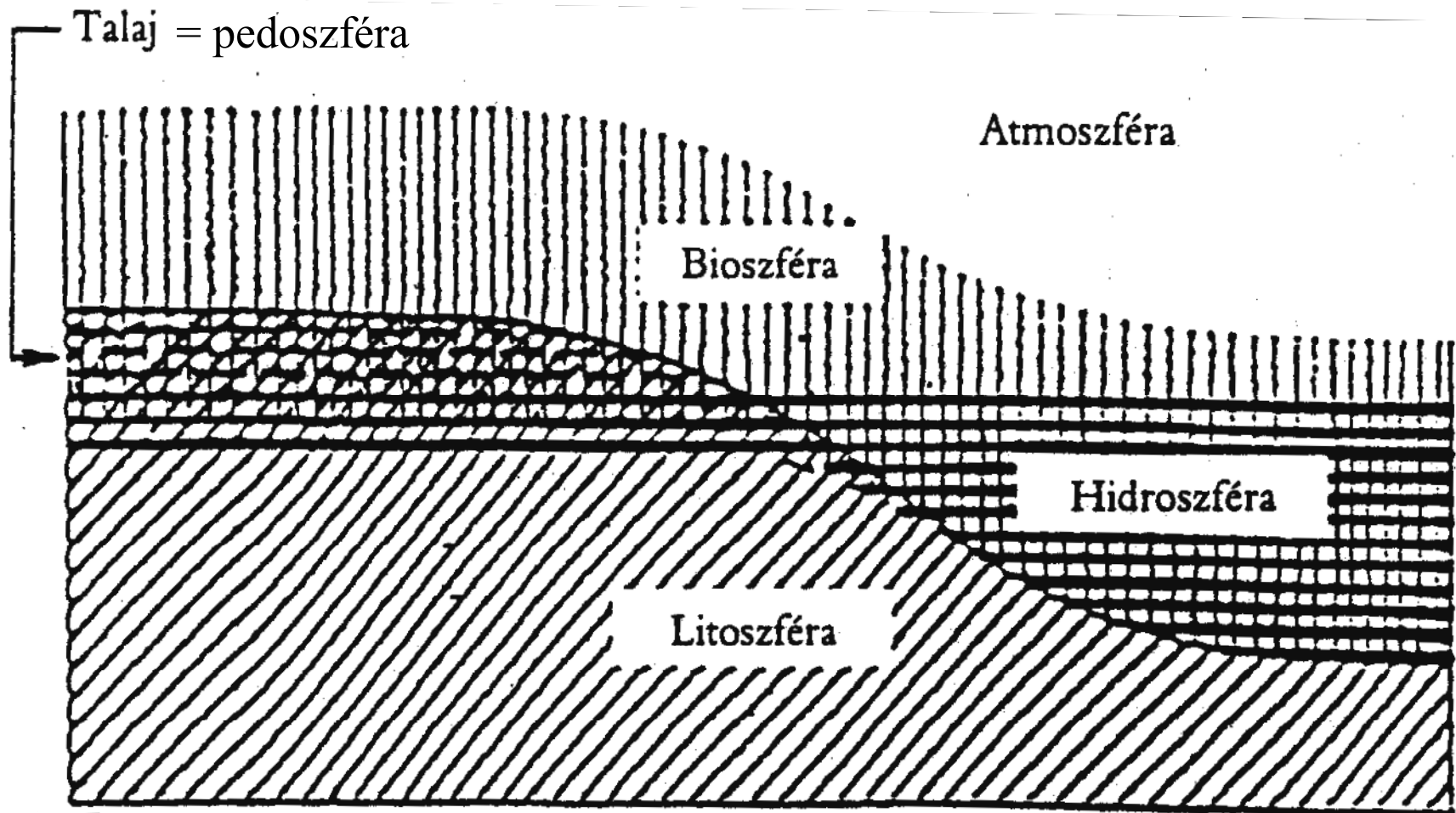
H
E
R
B
I
C
I
D
E
K

Talaj

- A Föld legkülső szilárd burka (pedoszféra), amely a növények termőhelyéül szolgál.
- Jellemzői:
 - Termékenység
 - Természeti környezet része



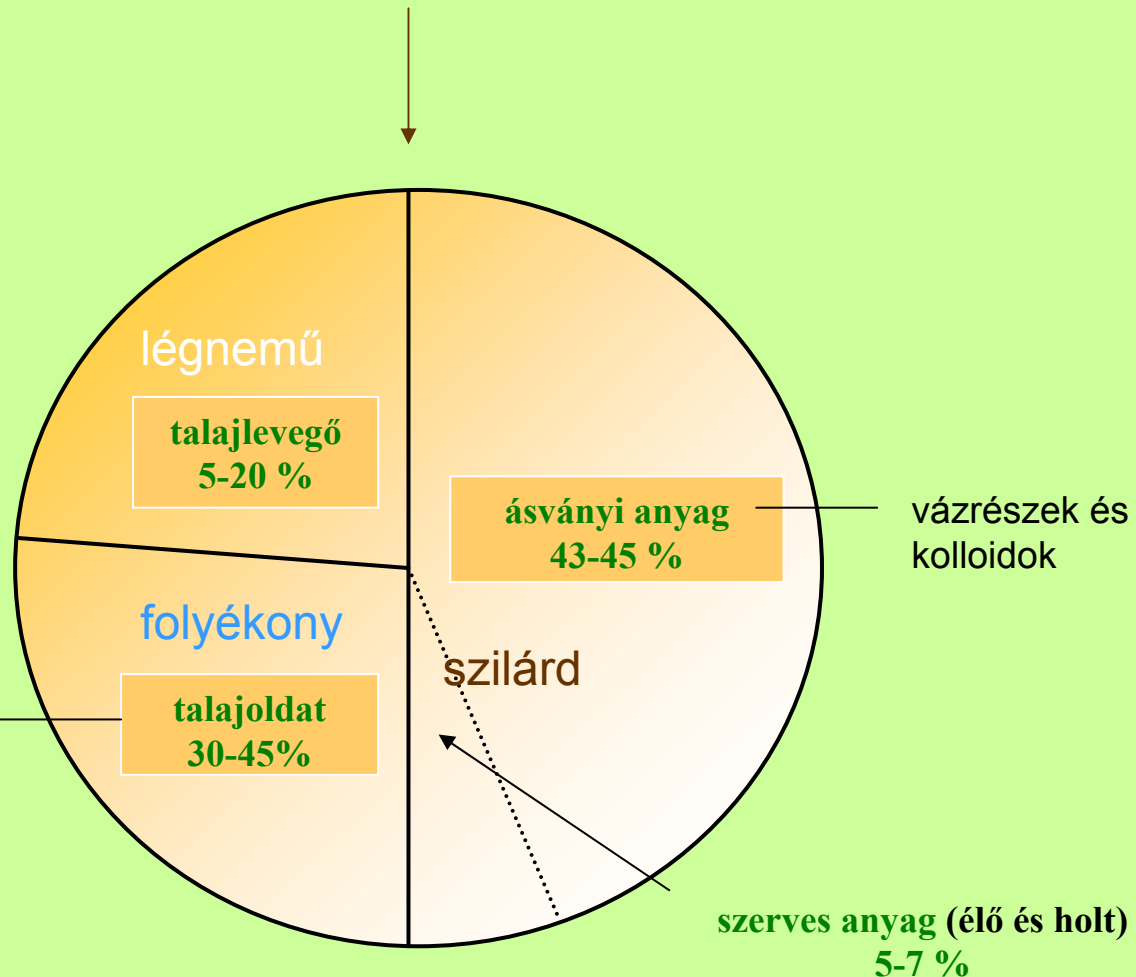
Talaj jelenléte a környezeti szférák között



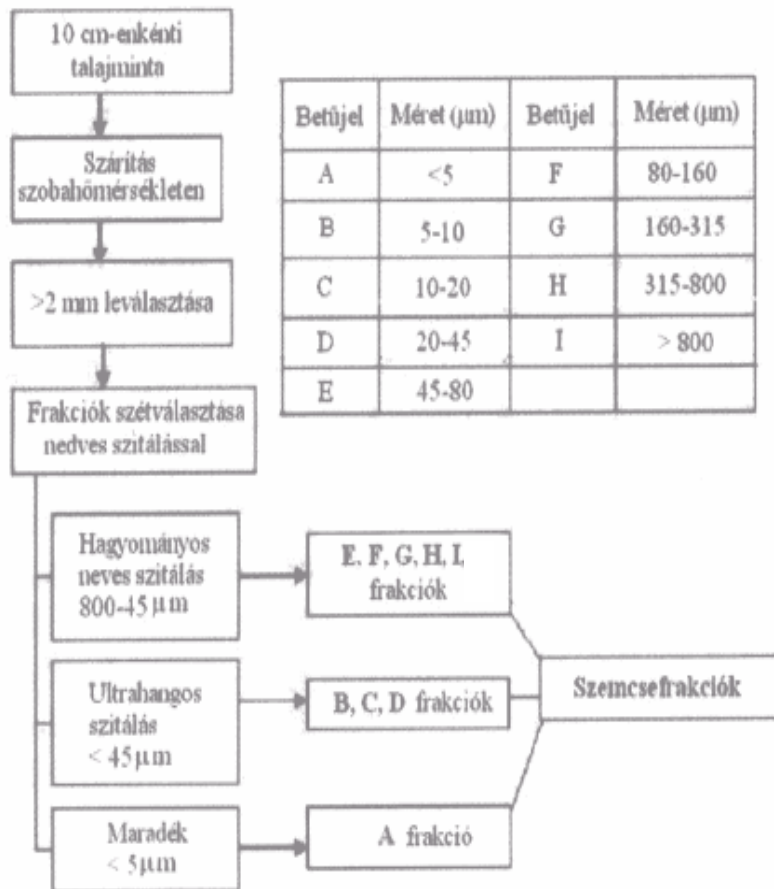
Talaj

- Összetevői szerinti definíció: háromfázisú (szilárd, folyékony, légnemű) polidiszperz rendszer.

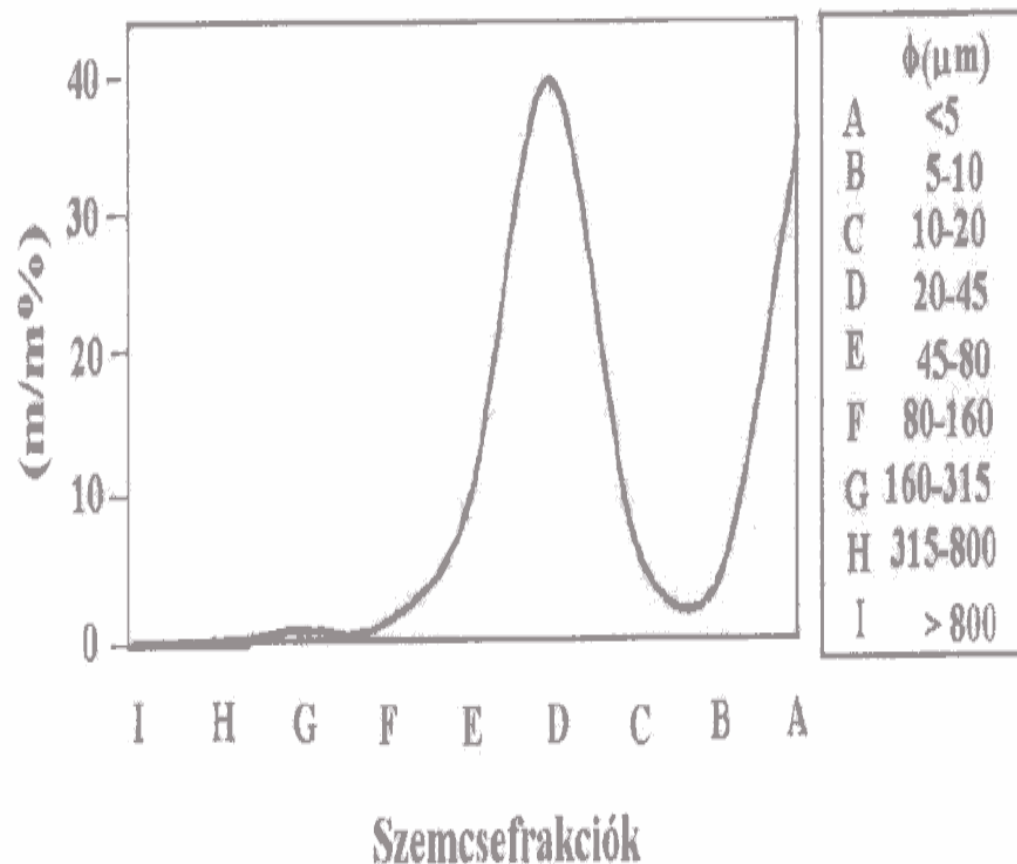
Filep szerint



A polidiszperz rendszer jellemzése (PE, FKT)



Jellegzetes szemcseeloszlási kép



Max.: A: agyag, humusz; D: földpátok, kvarc

Min.: C: lebomló és felépülő ásványok, m/m % < 1

Feltárt talajszelvény

A szint (A_1) →
(humuszos felső szint)

E szint (A_2) →
(kifakult kilúgzási szint)

B szint →
(felhalmozódási szint)

C szint →
(talajképző kőzet)

Agyagbemosódásos barna erdőtalaj, Karád



A talaj használói:

- Mezőgazdaság* (fizikai hatás, kemizáció, szennyvíz- és szennyvíziszap használata)
- Közlekedés (területhasználat, kőolajszármazékok, sószórás)
- Bányászat (fizikai hatás, káros vegyi anyagok), energiaipar (fizikai hatás, radionuklidok, olaj, légköri kiülepedés)
- Általában az *ipar* (területhasználat, káros kibocsátások)
- Hulladéklerakók* (területhasználat, csurgalék)
- Települések (urbanizáció – területhasználat, csatornázatlanság!)

A szennyezés típusa szerint lehet:

- diffúz (elsősorban mezőgazdaság)
- pontszerű (elsősorban ipar)
- vonalszerű (vasút)

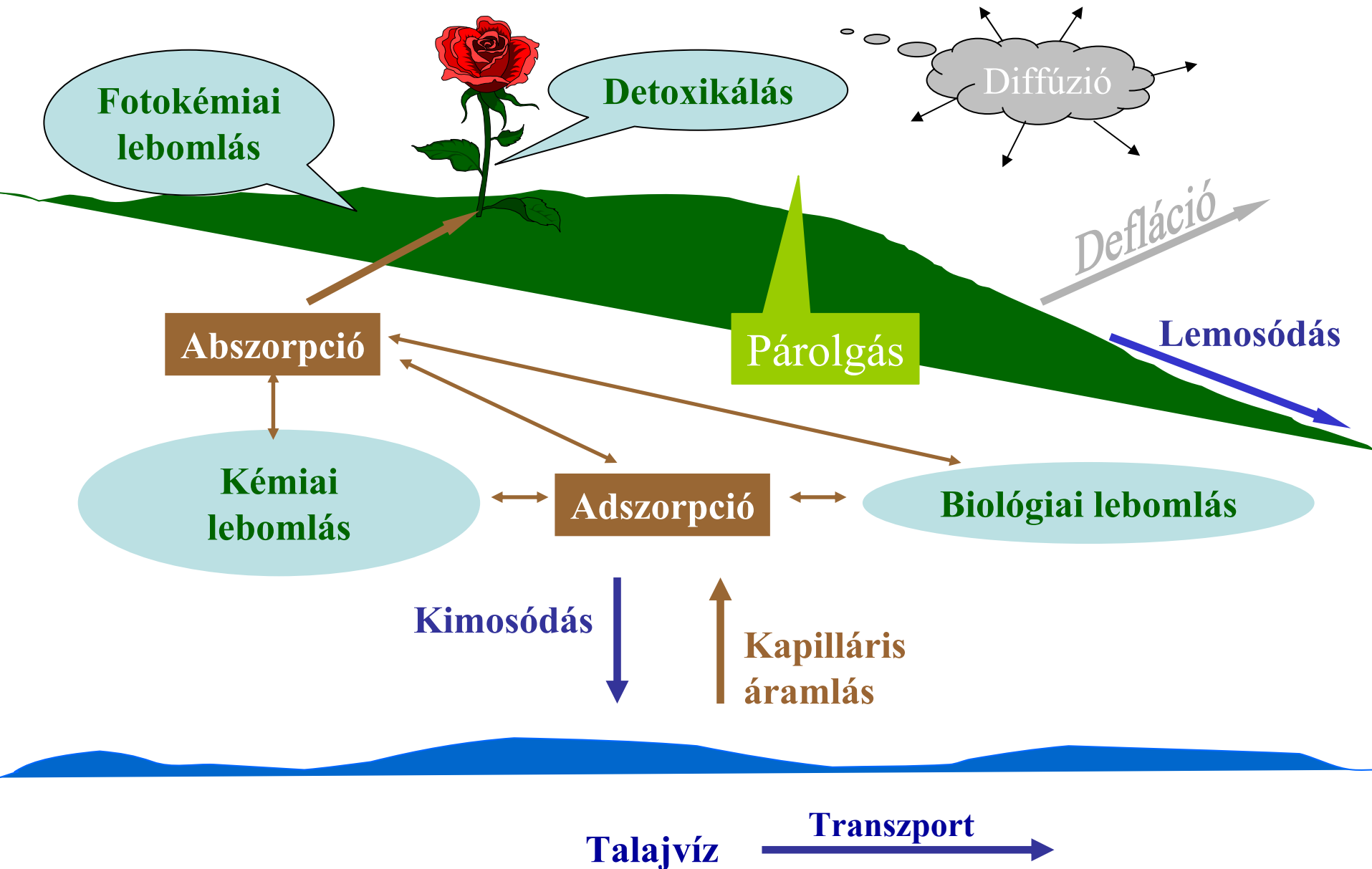


A talaj öntisztulásra képes, de a nagymennyiségű vegyszertől óvni kell



a kemizációt szabályozni kell!

Szerves vegyületek sorsa a környezetben



A talajban jelenlévő peszticidek

- Kijuttatott szer és/vagy bomlásterméke(i) együttesen vannak jelen!
- Rendkívül sok folyamat összessége
- Bonyolult rendszer
- Valóság megközelítése lépésről-lépesre!

TALAJ - TALAJOLDAT

Talajon történő adszorpció ↔ Vertikális mozgás



felszíni vizek szennyezése
leemosódás (erózió) révén



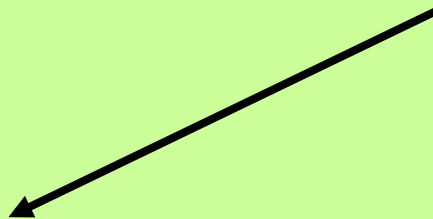
talajvíz szennyezése
a. adszorpció hiánya vagy kismértékű adszorpció

b. deszorpció

c. talajoldatban jelenlévő oldott kolloidokon való adszorpció révén

a-c.:

csapadék- és öntözővíz hatására: kimosódás



VÍZ szennyezése



ivóvízkezelés során oxidált,
klórozott termékek

Talajban lejátszódó határfelületi reakciók

Adszorpció: határfelületen bekövetkező koncentrációváltozás (leggyakrabban gázok, oldott molekulák dúsulása szilárd felületen).

Adszorpció elméletek megalkotása: különböző izotermák ($T = \text{áll.}$) alapján elsősorban gázokra (bizonyos megkötésekkel *híg oldatok* esetében is alkalmazhatóak).

- Fizikai adszorpció (van der Waals erők, hidrogénhíd-kötések) - fiziszorpció
- Kémiai adszorpció (kémiai kötés a határfelület és a részecskék között) - kemiszorpció

Talajtani szakirodalom külön kiemeli:

- Ioncsere adszorpció (elektrosztatikus kölcsönhatások)

Adszorbens, adszorptívum, adszorbátum

Adszorpció

-talaj **szerves frakcióján**

együttesen jelentkezik

-talaj szervesetlen (agyagásványos**) frakcióján**

Az adszorpció mechanizmusa függ:

-az adott hatóanyag (adszorptívum)

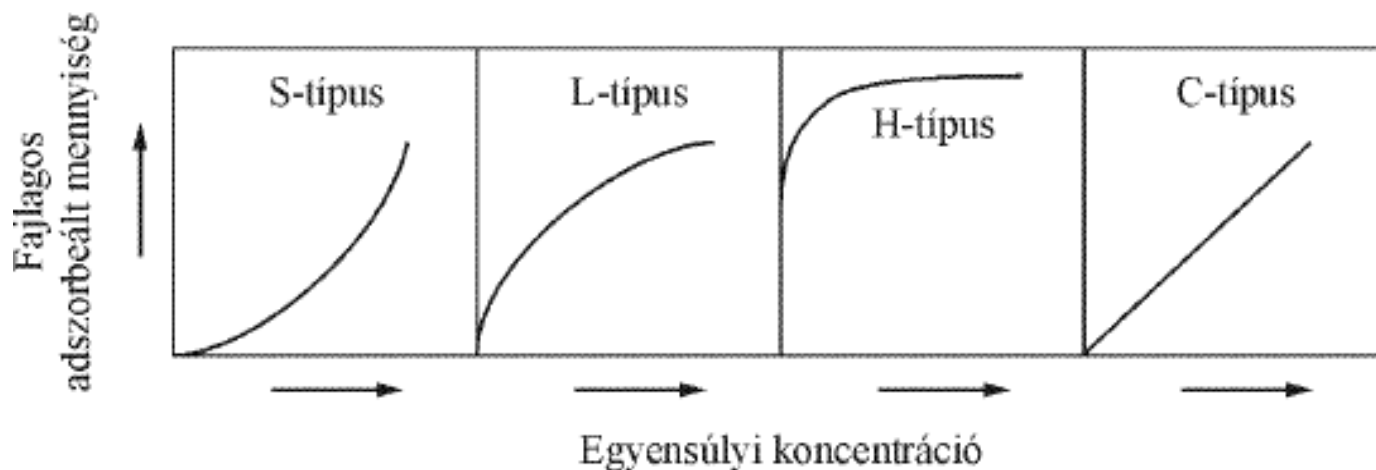
-és a talaj valamely frakciójának (adszorbens) tulajdonságaitól

-a körülményektől (pH, ionerősség, T, p)

Adszorpciós izotermák:

Az adszorbeált mennyiség és az adszorptívum *egyensúlyi koncentrációja* közötti kapcsolatot adják meg állandó hőmérsékleten.

Giles-féle izoterma osztályozás



S: erős versengés az oldószer molekuláival (kompetitív adszorpció)

L: nincs erős versengés az oldószer molekuláival

H: ioncserére képes anyagokra jellemző

C: az adszorptívumnak az oldószer és a felület közötti megoszlása állandó

Leírásuk: a mérési pontokra illesztett függvénnel → *izoterma egyenletek*.

Izoterma egyenletek

Híg oldatokból bekövetkező adszorpció leírására leggyakrabban két egyenlet (talajtani szakirodalmakban is!):

1. Freundlich
2. Langmuir

Freundlich-egyenlet

Empirikus alapon az elmélet heterogén kötőhelyeket feltételez.

$$q = k \cdot c^{1/n}$$

- q : fajlagos adszorbeált mennyiség [mg/g]
 k ; $1/n$: adott adszorbens-adszorptívum párra jellemző, hőmérséklettől függő állandók
 c : egyensúlyi oldatkoncentráció [mg/l].

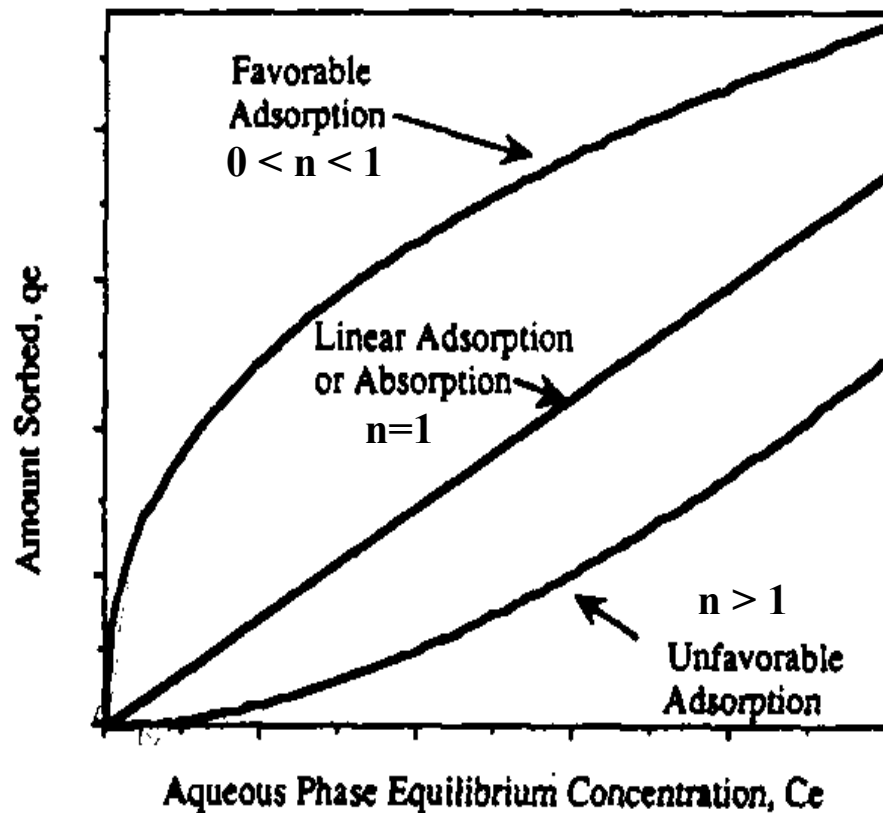


Illustration of general types of sorption isotherms.

Langmuir izoterma egyenlete

Az egyenlet levezetése az alábbi feltételezéseken alapul:

- Egymástól független, azonos erősségű vonzási helyeken (aktív centrumokon) történik az adszorpció.
- Az adszorpciós kötés erőssége minden kötőhelyen ugyanakkora → a felület energetikailag homogén.
- Az adszorpció során monomolekulás réteg alakul ki.

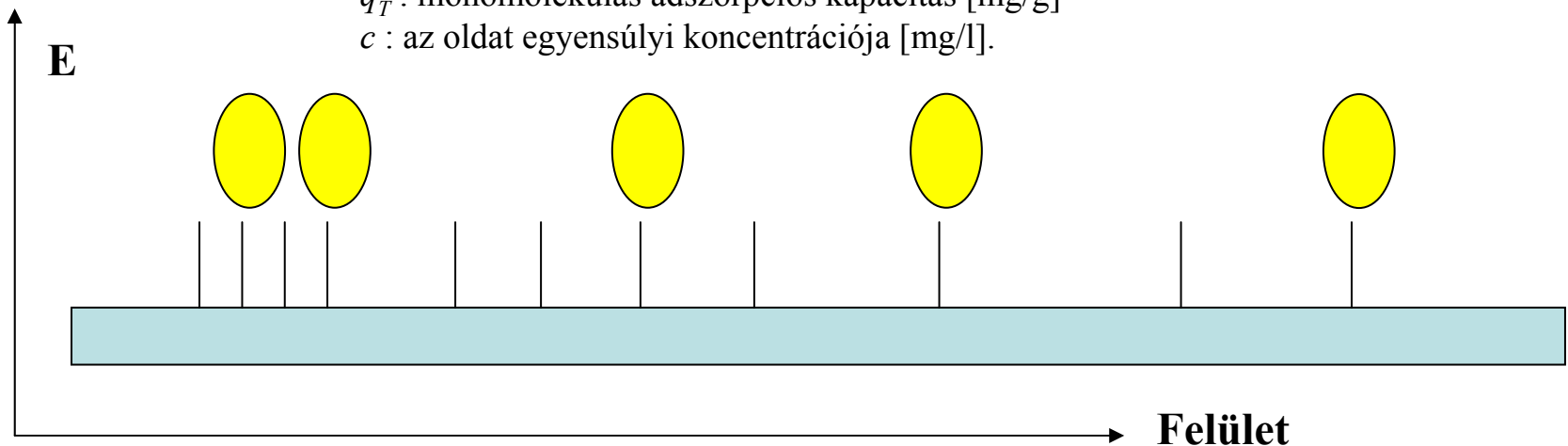
$$q = \frac{K \cdot q_T \cdot c}{1 + K \cdot c} \longrightarrow \text{telítési görbe}$$

q : fajlagos adszorbeált mennyiség [mg/g]

K : adszorpciós együttható [l/mg]

q_T : monomolekulás adszorpciós kapacitás [mg/g]

c : az oldat egyensúlyi koncentrációja [mg/l].

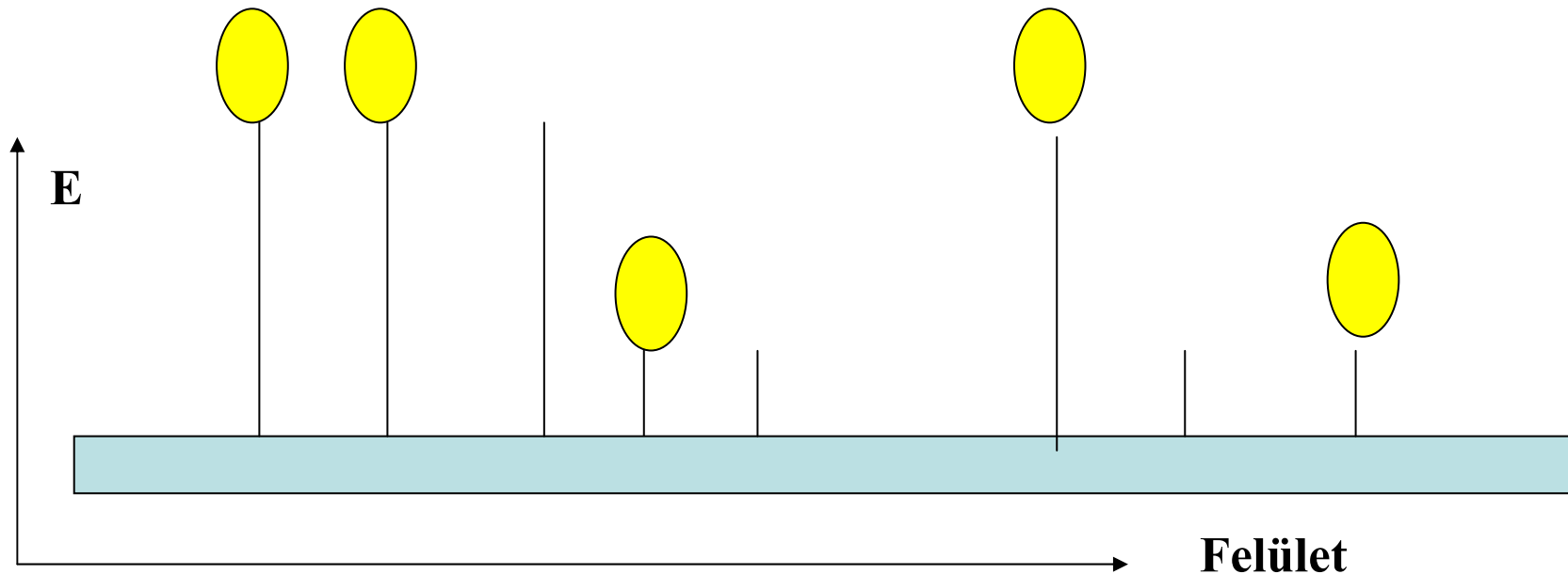


Adszorpció energetikailag heterogén felületen

Több diszkrét energiájú aktív centrummal rendelkező felület

$$q = \sum_i^N q_i = \sum_i^N \frac{q_{iT} \cdot K_i \cdot c}{1 + K_i \cdot c}$$

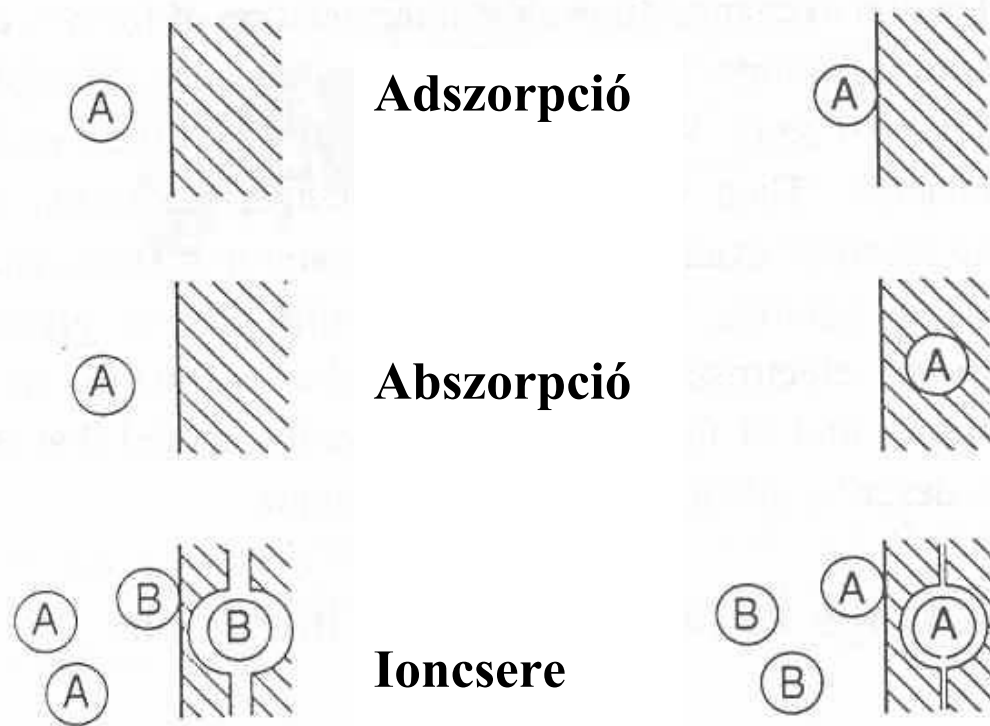
multi-Langmuir
izoterma egyenlet



„Megkötődés” értelmezése:

adszorpció, abszorpció, kiválás együttesen eredményezi az adott anyag szilárdfázisbeli koncentrációját

Szerves anyagok esetében gyakran szorpció



Szorpciós folyamatok összehasonlítása

DR-modell (Distributed Reactivity Model):

egyesíti a lineáris és nemlineáris adszorpciós izotermákat → a teljes adszorbeált mennyiség az egyedi izotermák összege

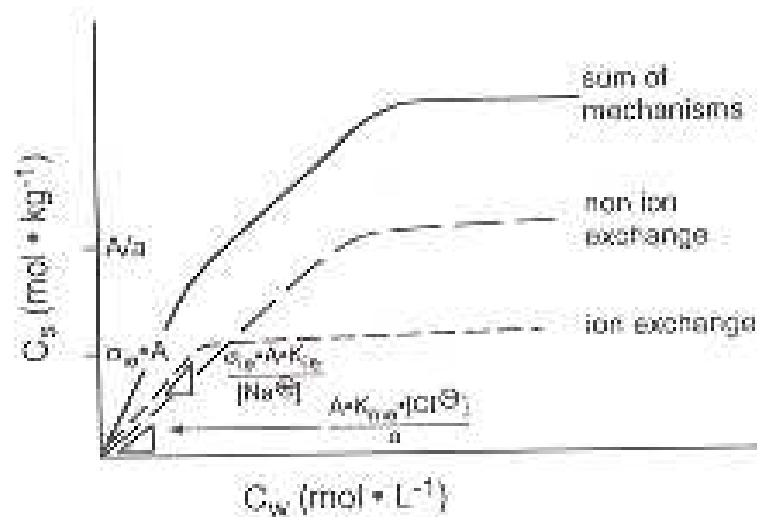
$$q = \sum_{i=1}^m x_i \cdot q_i$$

q : az oldott anyag teljes koncentrációja a szilárd fázisban

q_i : az i -edik egyedi izotermának megfelelő adszorbeált koncentráció

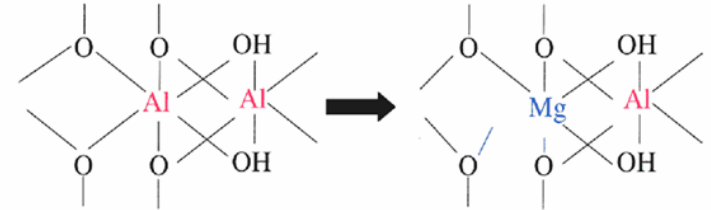
x_i : az adott szilárd fázis összetevő tömeghányada ($0 \leq x_i \leq 1$).

(Weber et al., 1992)

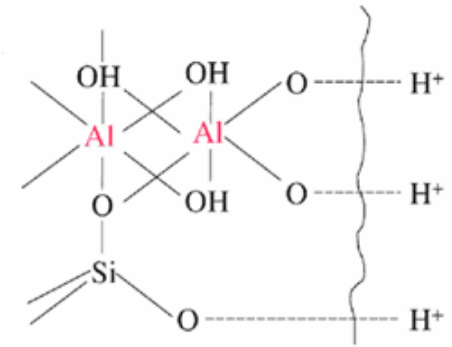


A talaj felülete negatív töltésű, mert

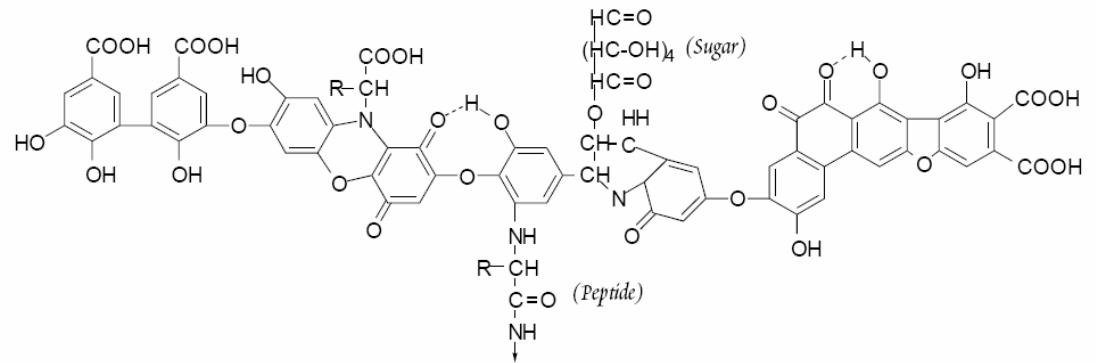
- *izomorf szubsztitúcióval* az agyagásványokba a helyettesítendőnél kisebb vegyértékű fémion épül be → állandó töltés



- az agyagásványok, oxidok (Fe-, Al-oxidok) törésfelületein és az éleken lévő SiOH-, AlOH-, FeOH-csoportok *disszociálnak* → pH-függő töltés



- a huminsavak karboxil- és fenolos OH- csoportjai *disszociálnak* → pH-függő töltés



Peszticid és talaj között kialakuló kölcsönhatások:

-hidrofób (értelmezésére a *filmelmélet* szolgál):

$$q = a \cdot K_{ow} \cdot f_{oc} \cdot c$$



K

ahol: ***q*** : a vegyület szilárdfázisbeli koncentrációja
a: empirikus arányossági tényező
K_{ow}: oktanol–víz megoszlási hányados
f_{oc}: a szilárd fázis szerves szén-tartalma
c: a vegyület koncentrációja a vízben

- van der Waals erők
- H-hídkötés
- elektrosztatikus
- koordináció

A talajon bekövetkező adszorpció mechanizmusára jellemző kölcsönhatások gyakran alkalmazott gyomirtószeres esetében

Herbicidek típusa	Talaj- frakció	Kölcsönhatás típusa				
		Van der Waals	H-híd kötés*	Elektro- sztatikus*	Koordináció*	Hidrofób
s-Triazin	szerves agyagásvány	+ +	+ +	+ + (protonáló- dás)	- -	(+) -
Karbamid	szerves agyagásvány	+ +	+ +	- -	+ (+)	+ -
Karbamát	szerves agyagásvány	+ +	+ +	- -	+ (+)	+ -
Karbonsav- amid	szerves agyagásvány	+ +	+ +	- -	(+) (+)	+ -
Dipiridílium-só	szerves agyagásvány	+ +	+ +	+ (ioncsere) + (ioncsere)	- -	(+) -
Fenoxi-ecetsav	szerves agyagásvány	+ (+)	+ +	- -	+ +	(+) -

*pH-függő folyamat

Peszticidok mozgása a talajban

(Talaj VRK)

HR_f értékek és talajtípustól független gyakoriságuk

Helling-féle osztályozás	<i>HR_f</i>	Gyakoriság, %			
		Összes vizsgált hatóanyag	Fungicid	Inszehticid	Herbicid
I.	0-19	48,2	68,4	47,2	42,1
II.	20-39	16,4	21,2	16,1	18,0
III.	40-59	12,0	8,7	8,3	15,8
IV.	60-79	7,6	0,9	5,5	11,4
V.	80-100	15,7	0,8	22,9	12,7

$$HR_f = 100 \cdot l_a / l_w$$

HR_f: Helling-féle retenciós faktor

l_a: a hatóanyag foltjának távolsága a startvonalától

l_w: a víz frontjának távolsága a startvonalától

Peszticidek mozgása a talajban

- I. mobilitási osztályba sorolt anyagok: kijuttatás helyén maradnak v. rendkívül kismértékben mozdulnak el (DDT, dikvát stb.)
- II. – IV. mobilitási osztályba sorolt anyagok: eső- vagy öntözővíz hatására kisebb-nagyobb mértékben mozdulnak el, de a hatóanyag várhatóan nem jelenik meg a talajvízben (II. prometrin, diuron; III. propaklór, monuron; IV. 2,4-D stb.)
- V. mobilitási osztályba sorolt anyagok: a hatóanyag várhatóan megjelenik a talajvízben (dikamba, TCA stb.)

Adszorpciós és talaj VRK kísérletek összehasonlítása (PE,FKT)

Sztatikus egyensúlyi kísérletek

Klóracetanilid típusú herbicidekkel agyagbemosódásos barna erdő- és humuszos homoktalajon (A szint)
(közeg: 0.1 mol/l NaNO₃ and 0.01 mol/l foszfát-puffer, pH = 7; T = 25°C)

$$q = \frac{V \cdot (c_0 - c)}{m}$$

c_0 : a vizsgálandó oldat kezdeti koncentrációja [$\mu\text{mol/l}$]

c : a vizsgálandó oldat meghatározott egyensúlyi koncentrációja [$\mu\text{mol/l}$] → Analízis: HPLC

V : a vizsgálandó oldat térfogata [l]

q : a fajlagos adszorbeált anyagmennyiség [$\mu\text{mol/g}$ adszorbens]

m : az adszorbens tömege [g]

Dinamikus egyensúlyi kísérletek

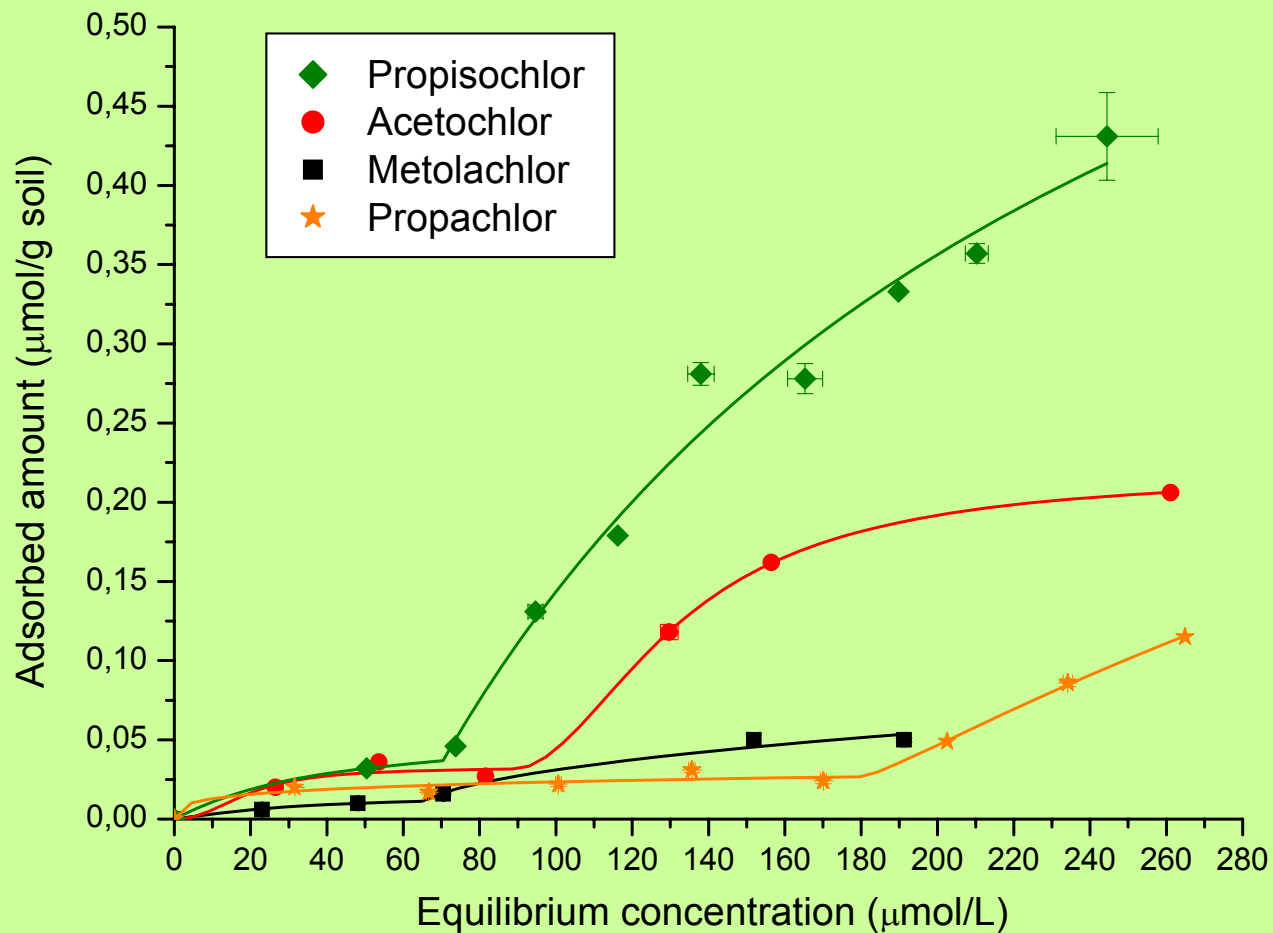
Talaj VRK kísérletek klóracetanilid típusú herbicidekkel barna erdő- és homoktalajon
Analízis: denzitométer (R_m meghatározása)

$$R_m = R_d/R_w$$

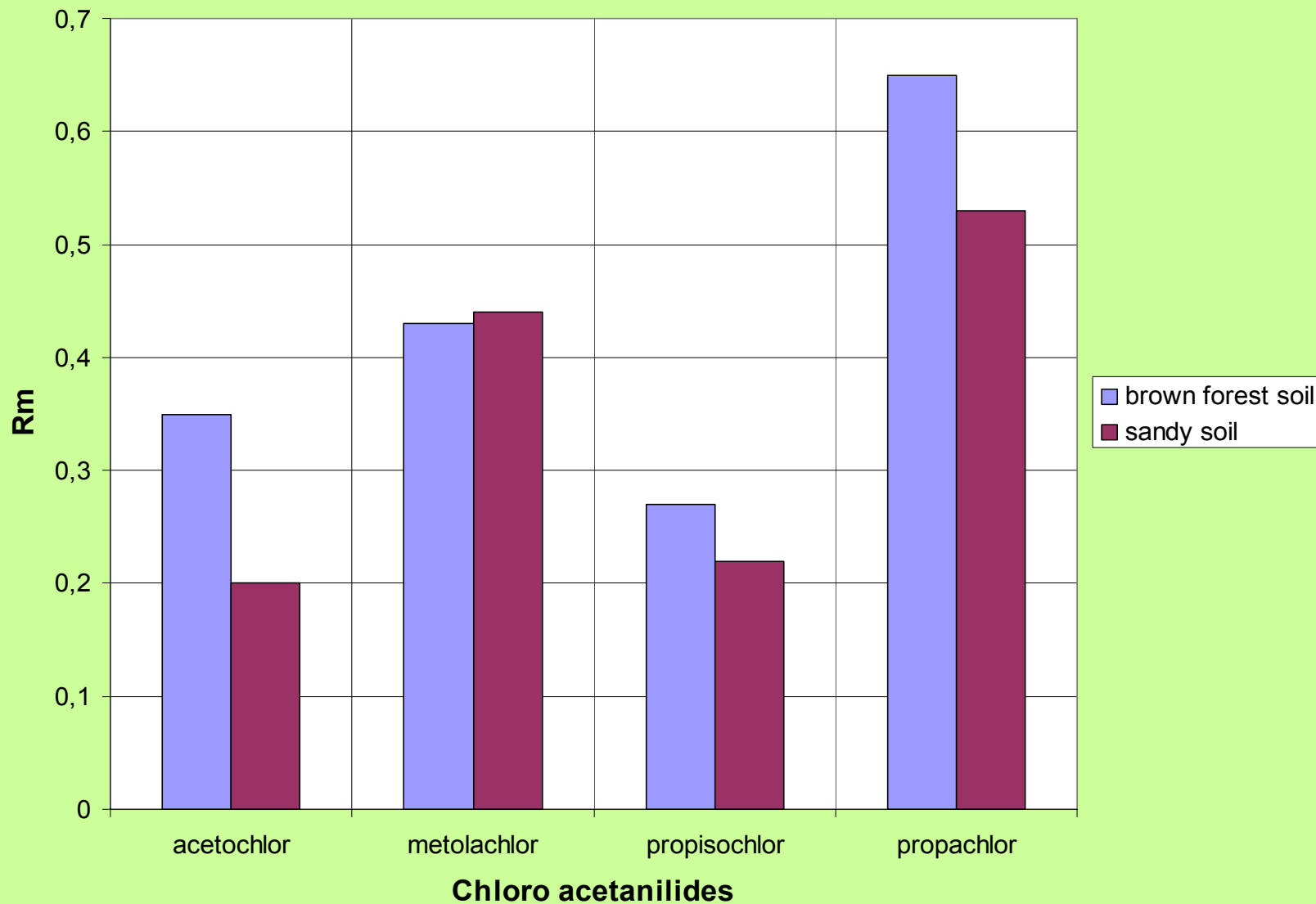
R_d : a hatóanyag frontjának távolsága a startvonalától

R_w : a víz frontjának távolsága a startvonalától

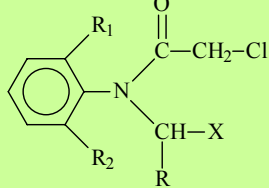
Klóracetanilid típusú herbicidek adszorpciós izotermái barna erdőtalajon (25 °C)



Klóracetanilid típusú herbicidek barna erdő- és homoktalajon meghatározott R_m értékei



A klóracetanilid típusú herbicidek legfontosabb tulajdonságainak összehasonlítása

	Common name of the active ingredient	Molecular weight	log K _{ow} (calculated)	log K _{ow} (cited)	R _m (brown forest soil)	R _m (sandy soil)	Dermal LD ₅₀ for rabbits ³ , mg/kg
X: CH ₃ R: CH ₃ R ₁ : H R ₂ : H	propachlor	211.69	2.49	2.3 ¹ 1.4-2.3 ²	0.65	0.53	20 000
X: CH ₂ OCH ₃ R: CH ₃ R ₁ : CH ₃ R ₂ : C ₂ H ₅	metolachlor	283.8	3.31	2.9 ^{1,2}	0.43	0.44	3 170
X: OC ₂ H ₅ R: H R ₁ : CH ₃ R ₂ : C ₂ H ₅	acetochlor	269.77	3.61	2.48 ¹ 4.14 ²	0.35	0.2	3 667
X: OCH(CH ₃) ₂ R: H R ₁ : CH ₃ R ₂ : C ₂ H ₅	propisochlor	283.8	4.02	3.5 ²	0.27	0.22	>2 000

¹(Roberts, 1998)

²(Tomlin, 2000)

³(WHO, 2002)

Sztatikus és dinamikus kísérleti eredmények összehasonlítása:

Sztatikus

Adszorpciós izoterma alapján a barna erdőtalajon adszorbeált anyagmennyiségek növekednek:

metolachlor \leq propachlor < acetochlor < propisochlor

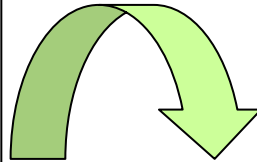
Dinamikus

R_m értékek a barna erdőtalajon (TOC: 12,5 mg C/talaj) csökkennek:

propachlor > metolachlor > acetochlor > propisochlor

R_m értékek a homoktalajon (TOC: 9,2 mg C/talaj) csökkennek:

propachlor > metolachlor > propisochlor \geq acetochlor



Hidrofób tulajdonságok környezeti és egészségügyi szerepe!

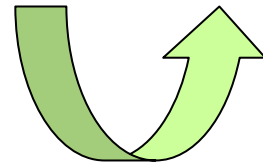
Jellemző tulajdonságok összehasonlítása:

log K_{ow} (lipofil/hidrofób tulajdonság) növekszik:

propachlor < metolachlor < acetochlor < propisochlor

Dermális toxicitás (patkányok, LD_{50} alapján) növekszik:

propachlor < acetochlor < metolachlor < propisochlor



BOMLÁSOK

1. Kémiai bomlás

- a. *fotokémiai* aktiváció hatására ($\lambda > 290$ nm)
- b. *termikus* aktiváció hatására
- c. *radiokémiai* aktiváció hatására
- d. *elektrokémiai* aktiváció hatására
- e. *talajjal való kölcsönhatás* következtében:
 - talaj alkotóinak *katalitikus* hatása
 - reakciók *szerves alkotókkal*



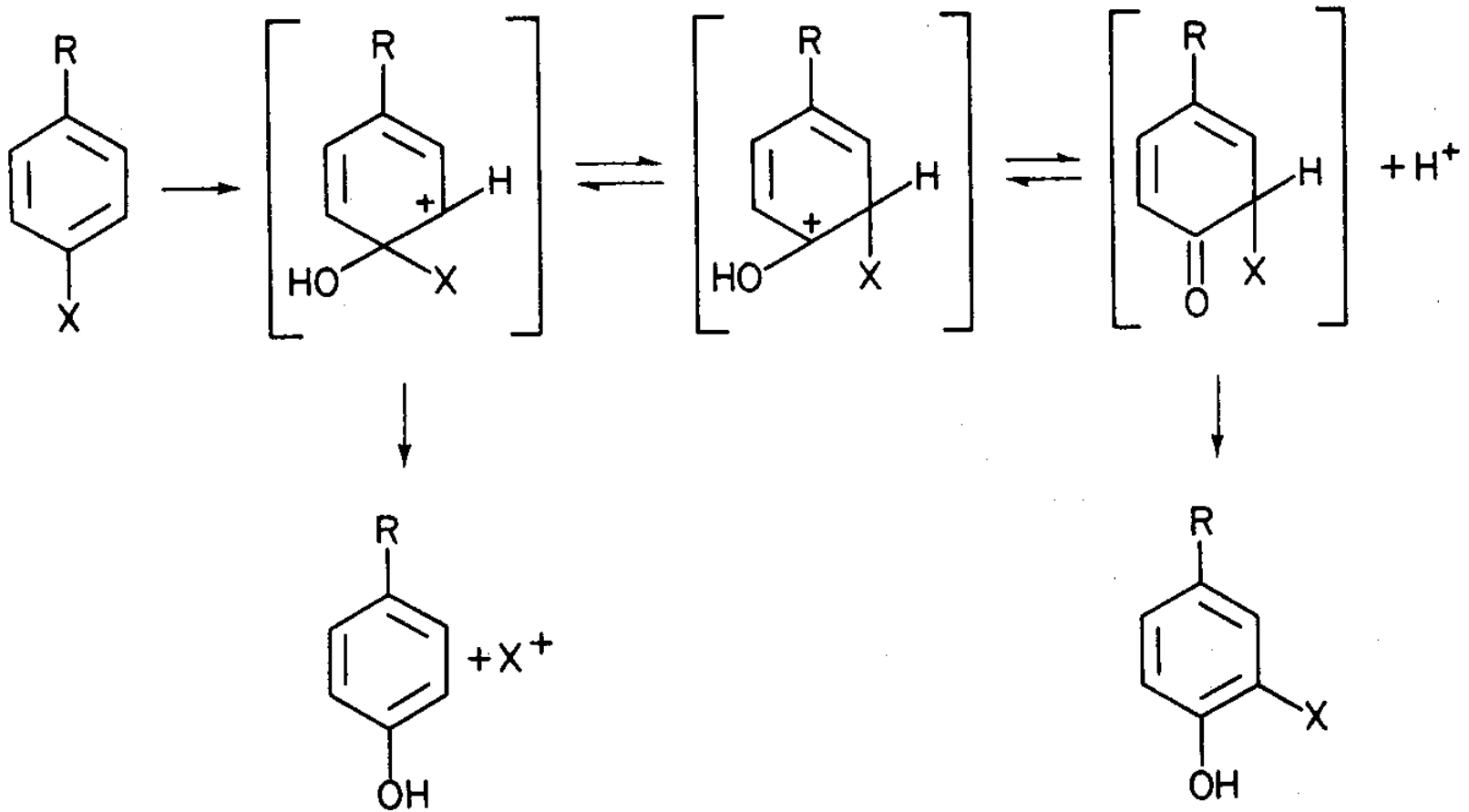
- stabil kötések kolloidális szerves felületen → nő a perzisztencia
- beépülés a szerkezetbe humifikálódás alatt → természetes detoxikálódás (karbon ciklus része)

2. Mikrobiológiai bomlás

biológiai lebonthatóság ↔ perzisztencia

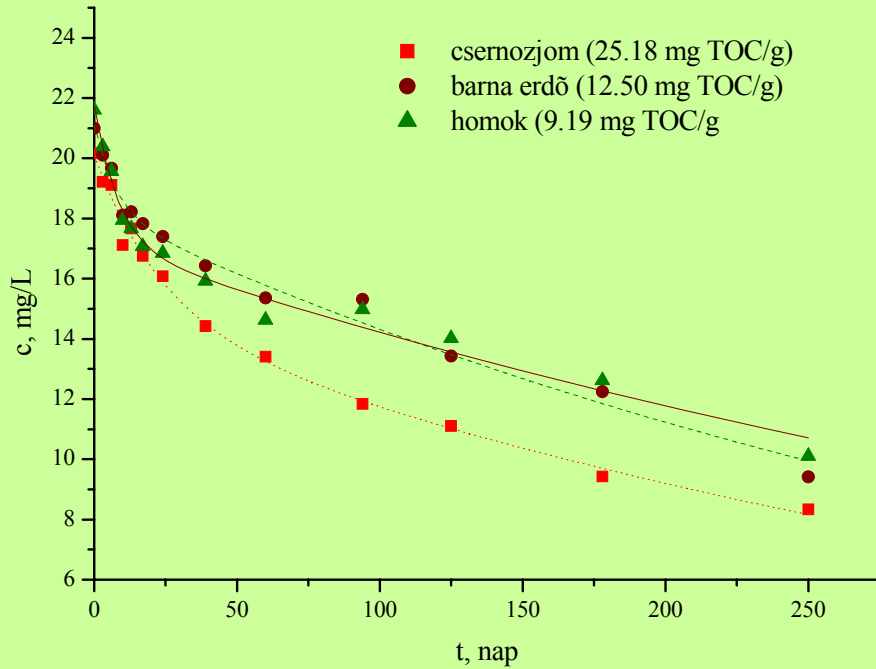
- a. szerre érzékeny fajok
- b. szerre rezisztens fajok:
 - nem bontják a vegyületet
 - bontják a vegyületet

Aromás vegyületek jellegzetes biológiai átalakulása

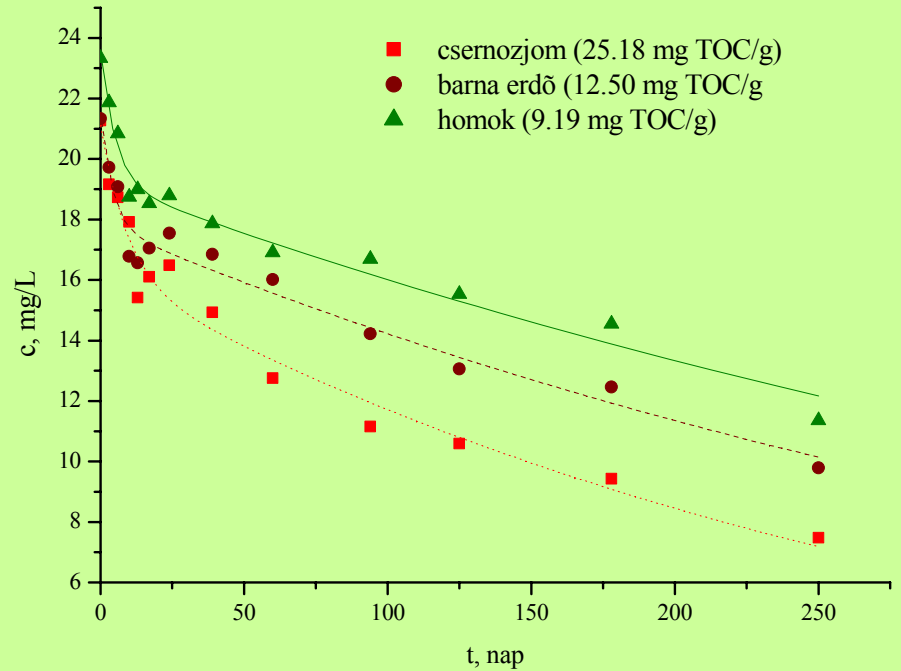


Bomláskísérletek I.

Klóracetanilidek bomlása talajokon, pH=7



Acetoklór



Propizoklór

nagyobb TOC

→ gyorsabb bomlás

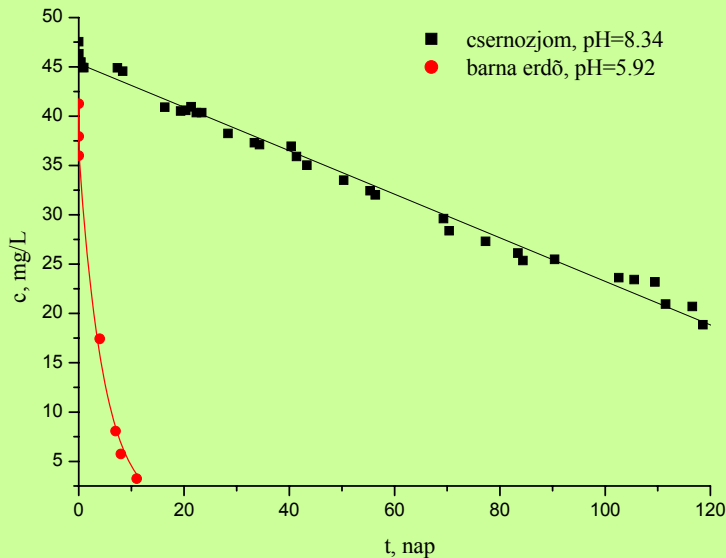
→ *mikroorganizmusok szerepe*

vagy

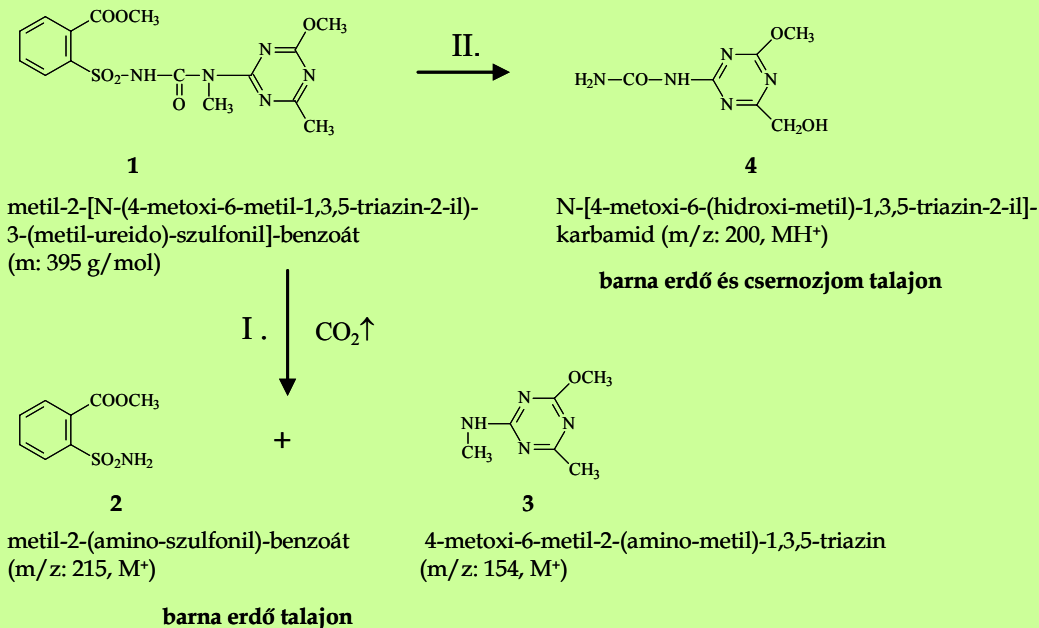
→ *fotokatalitikus hatás*

Bomláskísérletek II.

Tribenuron-metil (1) bomlása talajokon



Fogyás

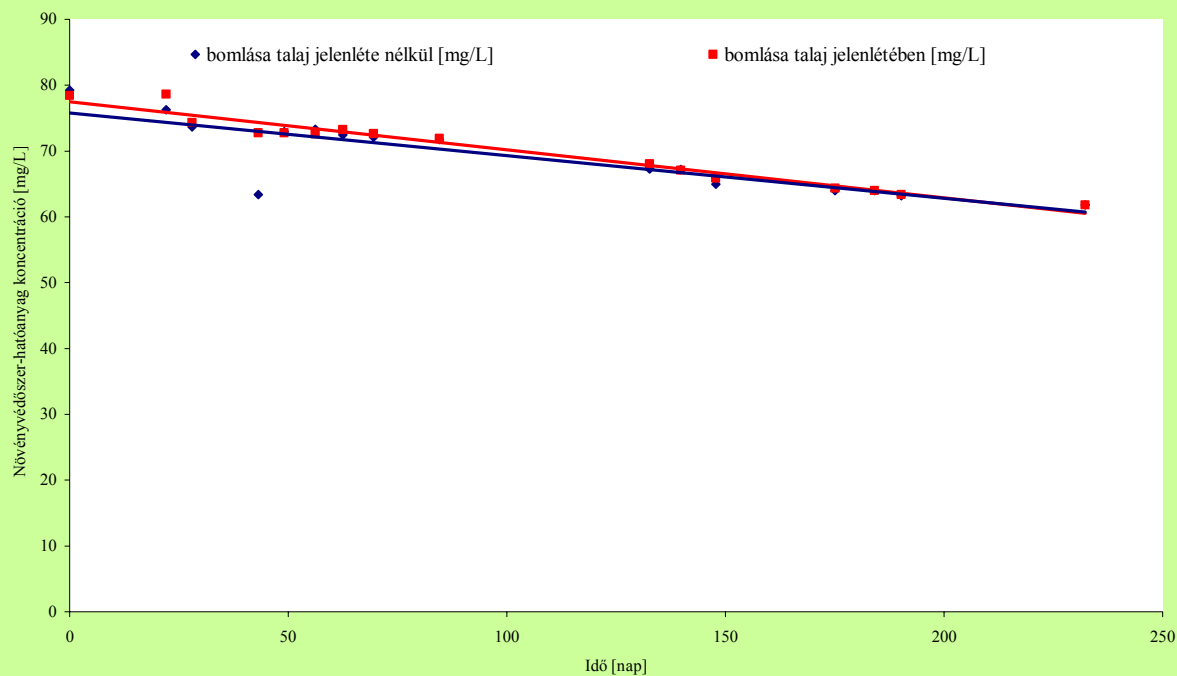
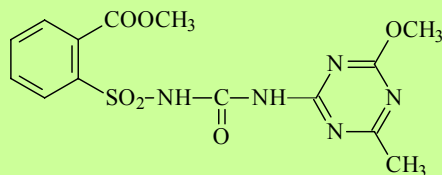


Bomlás (azonosítás: GC-MS)

- I. Hidrolitikus bomlás savas körülmények hatására (talaj nélkül is végbemegy)
2, 3 vegyületet korábban azonosították
- II. Talaj jelenlétében lezajló bomlás – **4**-et eddig nem mutatták ki

Bomláskísérletek III.

Metszulfuron-metil bomlása (pH=5,77)



Rendkívül stabil, lassú hidrolitikus bomlás!

Következtetés

- A szerek kijuttatásakor figyelembe kell venni a terület jellemző talajtípusát.
- A szorpciós, VRK és bomlásvizsgálatok eredményei transzport modellekben és remediációs technikákban hasznosíthatóak.

