

Klór-acetanilid típusú herbicidek adszorpciójának vizsgálata talajokon és talajalkotókon

Békefiné Lengyel Zsófia^a & Földényi Rita^b

^a Ferences Gimnázium, 2000 Szentendre, Áprily L. tér 2.
Temesvári Pelbárt Ferences Gimnázium, 2500 Esztergom, Bottyán J. u. 10.
bekefine.zsofi@gmail.com

^b Pannon Egyetem, Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszék, 8200 Veszprém, Egyetem u. 10.
foldenyi@almos.uni-pannon.hu

Békefiné Lengyel Zs. & Földényi R. (2016): Klór-acetanilid típusú herbicidek adszorpciójának vizsgálata talajokon és talajalkotókon. Adsorption of chloroacetanilide type herbicides on soils and soil components. Acta Pintériana, 2, 5-22.

A mezőgazdaság nagyfokú kemizálása okozta környezetvédelmi problémákkal folyamatosan számolnunk kell, ezért a kijuttatott szerek környezeti sorsát fontos ismernünk. Az általunk vizsgált két klór-acetanilid típusú talajherbicidet hazánkban korábban igen széles körben használták, ezért elsősorban felszín alatti, de felszíni vizeinkben is kimutathatóvá váltak. A talajban bekövetkező adszorpciónak alapvető szerepe van a szerek mobilitásában. Ez indokolta vizsgálatainkat, amelyek során a hatóanyagok adszorpcióját tanulmányoztuk jellegzetes magyarországi talajokon (csernozjomon, barna erdőtalajon és homoktalajon). A sztatikus egyensúlyi kísérletek során különböző közegeket alkalmaztunk (víz, 0,1 mol/l NaNO₃ és 0,1 mol/l pH=7,0 foszfátpuffer), amelyek közül vizsgálatainkhoz a foszfát-puffert választottuk, mivel az ekkor alkalmazható folyadékkromatográfiás elválasztás UV detektorral (HPLC-UV) rendkívül jól reprodukálható eredményt adott. A talajok humuszmentesített változatain és az egyik legjellegzetesebb talajalkotón, a kvarcon is megtörtént az adszorpció vizsgálat, amely rávilágított, hogy a talajok ásványos részén levő humuszanyag-fedések az adszorpció szempontjából aktív helyeket takarnak be.

A mérési eredmények általában kétféle adszorpciós izotermát eredményeztek, amelyekre az eddig ismert egyenletek nem illeszthetők. Ezekre az izotermákra egy új egyenlet érvényes, amely figyelembe veszi az adszorptívum molekuláiból keletkező asszociátumok kialakulásának lehetőségét is.

A bomlásvizsgálat eredményei rámutatnak arra, hogy mindkét anyag hosszú ideig megmarad a talajban anélkül, hogy elbomlana.

Bevezetés

A mezőgazdasági vegyszerek túlzott használata a környezetben sajnos több esetben is káros következményekhez vezetett. Ide sorolható, amikor a Pó folyó vízgyűjtő területéről nagy mennyiségben bemosódott műtrágya az Adriai tengerbe jutva a sárga algák elszaporodásához vezetett. A növényvédőszer (peszticidek) közül a biológiailag rendkívül nehezen lebontható, rákkeltő hatású DDT vált a leghírhedtebbé. Alkalmazását Magyarországon tiltották be először, amelyet azóta számtalan hatóanyag követett. Bár el kell ismerni veszélyességüket, peszticidek nélkül a

mezőgazdaság nagyon sok kárt szenvedne. A legcélszerűbb megoldás az lenne, ha adott szert adott talajon termesztett növények védelmére használnának megfelelő biológiai, kémiai és talajtani vizsgálatokat követően.

Az itt bemutatásra kerülő munka két – korábban Magyarországon is gyártott és nagy mennyiségben kijuttatott – klór-acetanilid típusú gyomirtószer hatóanyag környezeti kémiai vizsgálatát tűzte ki célul. Az acetoklór és propizoklór talajherbicidek, ezáltal a talajt és a felszín alatti vizeket fokozottan szennyezhetik. A korábban gyártott és felhasznált szerek nyomai akár évekig változatlanul maradhatnak, bomlástermékeik pedig még hosszabb ideig jelen lehetnek a talajban és a természetes vizekben. A fentiek alapján kijelenthető, hogy talajon bekövetkező megkötődésük tanulmányozása fontos, hiszen gyenge adszorpció miatt illetve eső- és öntözővíz hatására kimosódhatnak, ezért veszélyeztethetik a talajt, majd a talajvizet. Figyelembe kell vennünk azt is, hogy a hatóanyagok erőteljes adszorpciója az egyes talajokon erózió révén felszíni vizeink szennyezéséhez vezet.

Szakirodalmi áttekintés

Talaj, humuszanyagok, talajkolloidok

A talaj sokkomponensű, háromfázisú, polidiszperz rendszer. Szilárd fázisa ásványi és szerves anyagokból áll, folyadék fázisa a talajoldat, gázfázisa a talajlevegő. Polidiszperzitására jellemző, hogy a durva homokszemcséktől a kolloid szemcsetartományig a legkülönbözőbb méretű szilárd szemcsék megtalálhatók benne. A talaj alkotórészeinek általában több, mint 95%-a ásványi anyag. Ennek összetétele rendkívül változatos, fizikai és kémiai tulajdonságai igen különbözőek, így a talajok víz- és tápanyag-gazdálkodását, fizikai és kémiai viselkedését nagymértékben befolyásolják (STEFANOVITS et al. 1999). A szilikátok a talajalkotó ásványok igen változatos csoportját képezik. Főleg rétegszilikátok, amelyek közül a talajokban az agyagásványok fordulnak elő jelentős mennyiségben.

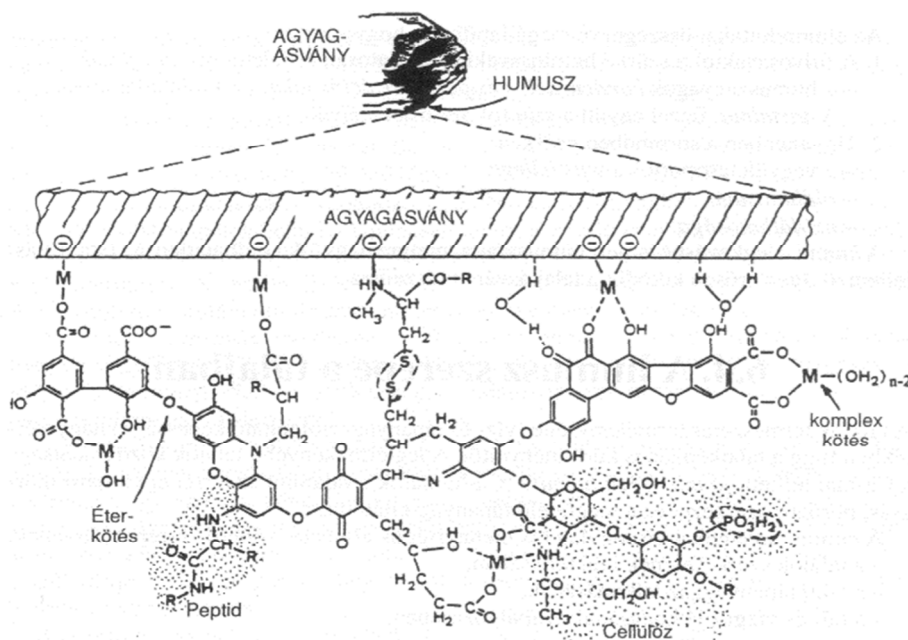
A talajban található szerves anyagokat tágabb értelemben a következő nagy csoportokba sorolhatjuk:

- a talaj élőlényei és a talajon élő növények gyökérzete
- az elhalt növényi és állati maradványok
- a maradványok elbomlása során felszabadult, illetve újraképződött szerves vegyületek.

A szerves anyagok utánpótlásának fő forrásai a növényi maradványok. A szerves maradványok átalakulása bonyolult lebontó és építő mikrobiális folyamatok illetve biokémiai reakciók következménye. A könnyen bontható szerves anyagok – megfelelő feltételek között – gyorsan mineralizálódnak. A nehezen bontható vegyületek jelentős része pedig polimerizálódva és nitrogéntartalmú anyagokkal összekapcsolódva nagy molekulájú, bonyolult szerkezetű vegyületekké, humuszanyagokká alakul (DI GLÉRIA et al. 1957).

A humuszanyagok különböző komponensei nem egyforma erővel kötődnek a talaj ásványi részéhez. A szabad humuszanyagok azok, amelyek a CaCO_3 -hoz, agyagásványokhoz, a Fe- és Al-vegyületekhez nem kapcsolódnak. A gyengén kötött humuszanyagok közé tartozik a Ca^{2+} által koagulált, valamint az agyagásványokhoz és a Fe_2O_3 -hoz, Al_2O_3 -hoz lazán kapcsolódó humusz. A Fe- és Al-hidroxidokhoz (oxidokhoz) erősen kötött szerves anyagok alkotják a nehezen kioldható humuszfrakciót. Végül a humusznak van egy nem mobilizálható része, amely a lúgos és erős savakkal történő kezelés hatására sem oldható ki a talajból. A humuszanyagok pontos kémiai szerkezete a mai napig sem felderített. Ennek az az alapvető oka, hogy a humusz igen változatos méretű és különböző szerkezetű molekulákból, összetett anyagcsoportokból áll. A humuszanyagok döntő szerepet játszanak a talajok szerkezetének kialakításában. Mivel a huminsavak kétvegyértékű fémionokkal alkotott sói vízben nem oldódnak, a Ca-humátok által összeragasztott aggregátumok vízállóak és porózusak. A

huminsavak Fe- és Al-oxidokkal/hidroxidokkal társulva – agyagásványok jelenlétében – szintén tartós szerkezeti elemek kialakulásához vezetnek. Igen jelentős szerkezetkialakító tényező a szerves és az ásványi kolloidok összekapcsolódásával létrejött agyag–humusz komplexum, amelynek sémáját az **1. ábra** mutatja (STEFANOVITS et al. 1999).



1. ábra. A szerves–ásványi komplexum felépítésének sémája (STEFANOVITS et al. 1999 nyomán)
Figure 1. Structure of the organic-mineral complex (after STEFANOVITS et al. 1999)

A kolloidokra jellemző 1-500 nm-es mérettartománnyal szemben a talajokban 2 μm -es szemcseátmérőt fogadtak el felső határnak, amelyet az agyagásványok lemezes szerkezete és több talajkolloid nagy belső felülete tesz indokolttá.

Növényvédőszer, klór-acetanilidek a környezetben

A mezőgazdasági termelés növekedésével a múlt század közepe táján egyre inkább kívánatos lett olyan anyagok kifejlesztése, amelyek segítségével a termés mennyisége növelhető, illetve megakadályozható a kártevők elszaporodása. A különféle növényvédőszerkezesek ezeket a célokat szolgálják. Mint arról a bevezetésben is szó volt, alkalmazásuk során elsősorban a talajherbicidek, de végül minden peszticid kapcsolatba kerül a talajjal, ahol különféle folyamatokon megy keresztül. Ezek a következők: abszorpció és felszívódás a növényekbe és az állatokba; fennmaradás a vegetációban, majd a termésben, adszorbeálódás a talajon, párolgás, erózió, kapilláris áramlás, lebomlás. Mint a felsorolásból is érzékelhető, ezek a folyamatok sem helyileg, sem időben nem különíthetők el egymástól, ezért egymásra is kölcsönösen hatnak (KÁROLY 1985).

Valamely szer hatékonysága mellett fontos szempont annak a környezetre gyakorolt hatása, ezért jelentős súllyal bírnak azok a kutatások, amelyek célja a növényvédőszerkezesek környezeti sorsának tanulmányozása. Ilyen módon a talajhoz való kötődés, a bomlás mechanizmusa és a bomlástermékek, a talajban való mozgás vizsgálata az érdeklődés középpontjába került. Fontos kérdés, hogy a szerkezesek maradványai, bomlástermékeikre milyen sors vár.

Az acetoklór a világ sok helyén alkalmazott klór-acetanilid típusú herbicid, amelyet legnagyobb mennyiségben kukoricaföldeken használnak. Az Egyesült Államok területén széles körben alkalmazzák a farmgazdaságokban, vagyis szinte az ország egész területén. Sokféle vizsgálatot végeztek az esetleges szermaradékoknak és bomlástermékeknek a felszíni vizekben illetve a talajvízben való kimutatására, ugyanis az USA Környezetvédelmi Ügynöksége, az EPA szerint az acetoklór és bomlástermékei mérsékelten perzisztensek, mindemellett nagyon mozgékonyak is lehetnek a talajban, attól függően, hogy a talaj milyen tulajdonságokkal rendelkezik. Ez arra utal, hogy az acetoklór-maradványok viszonylag nagy eséllyel kerülhetnek be a felszíni és talajvizekbe.

Az acetoklór jelenlétét folyóvizekben és esővízben már engedélyezésének első évében (1994) vizsgálni kezdték. Pontos adatok ekkor még nem álltak rendelkezésre, de a becslések szerint a farmerek 10%-a alkalmazta az új szert. Minnesota államban a Blue Earth folyó mentén végzett mérésekből kiderült, hogy az 1994 tavaszától nyár végéig tartó mintavételezés során minden egyes folyóvíz- és esővíz-mintában kimutatták az acetoklórt 10–250 ng/l koncentrációban (CAPEL et al. 1995). Az Egyesült Államok középnyugati részén hasonló eredményekre jutottak (KOLPIN et al. 1996). A szer ilyen mértékű jelenléte indokoltá tette a folyamatos vizsgálatokat.

Nem csak magukat a vegyületeket kutatták a felszíni és talajvizekben, hanem a bomlástermékeiket is (KALKHOFF et al. 1998). Több klór-acetanilid típusú herbicidet vizsgálva arra az eredményre jutottak, hogy mind az eredeti vegyületek, mind a metabolitok megtalálhatók a vizsgált vizekben, valamint arra, hogy a bomlástermékek jóval stabilabbak, mint az eredeti szerek.

A klór-acetanilidek mezőgazdasági alkalmazásának következményeivel Magyarországon is foglalkoztak (SOLYMOSNÉ & FERENCZI 2007). Az 1995-2005 között a Velencei-tó vízgyűjtő területén zajló vizsgálatok során az acetoklór 16, míg a propizoklór 7 mintában volt kimutatható. Acetoklór esetében gyakrabban előfordult kiugróan nagy (10 mg/l feletti) koncentráció-érték is.

Adszorpció elméletek

Az előbbieken említett környezeti viselkedés, illetve a környezetben való transzport szoros összefüggésben van a növényvédőszer adszorpció tulajdonságaival, így a hatóanyag molekulái (adszorptívum) és a talaj (adszorbens) közötti kölcsönhatással. Az adszorpció határfelületen bekövetkező koncentrációváltozást jelent (leggyakrabban gázok, oldott molekulák szilárd felületen történő megkötődése), mértéke függ mind az adszorbens, mind az adszorptívum tulajdonságaitól. E tekintetben lényeges az adszorbens fajlagos felületének nagysága, a kapilláris kondenzáció, az adszorbens porozitása, a felületi energia nagysága és az adszorptívum minősége is (ROHRSETZER 1999).

EVERETT (1986) szerint minden határfelületre egy adott komponens adszorpciója vagy felületi többlete (n_i^σ) úgy definiálható, mint a rendszerben ténylegesen jelenlévő komponens mennyiségének és annak a mennyiségnek a különbsége, ami akkor lenne jelen (a tényleges rendszerrel azonos térfogatú referencia rendszerben), ha a térfogati koncentrációkat az érintkező fázisokban egy - a határfelülettel párhuzamosan - megválasztott geometriai megosztó felület (Gibbs-féle megosztó felület, rövidítve: GDS) elválasztaná. Ezt legegyszerűbben az alábbi egyenlettel írhatjuk le:

$$n_i^\sigma = n_i - (V^\alpha c_i^\alpha + V^\beta c_i^\beta) \quad (1)$$

ahol n_i az i -edik komponens összes anyagmennyisége, c_i^α és c_i^β a koncentrációk az α - és β -tömbfázisban, V^α illetve V^β a Gibbs-felület által definiált két fázis térfogata.

Oldatból történő adszorpció esetén (szilárd-folyadék határfelületen), ha a szilárd test fajlagos felülete (F) ismert, n_i^σ felületi többlet-koncentrációként is kifejezhető ($\Gamma_i = n_i^\sigma / F$). A megfelelő

fajlagos mennyiségeket ($q = n_i^\sigma/m$) akkor használjuk, ha a szilárd test fajlagos felületét nem ismerjük kellő biztonsággal. Híg oldatokban az oldószer egyensúlyi móltörtje, $x_{osz} \rightarrow 1$, tehát $c_{osz} \gg c$, ahol c_{osz} az oldószer, c pedig az oldott anyag egyensúlyi koncentrációja.

A híg oldatokból történő adszorpció esetére a fentiek alapján érvényes egyenlet:

$$q = \frac{V \cdot (c_0 - c)}{m} \quad (2)$$

ahol q az adszorptívum fajlagos adszorbeált mennyisége (pl. $\mu\text{mol/g}$), V az egyensúlyi oldat térfogata (ml), c_0 az adszorptívum kezdeti, míg c az egyensúlyi koncentrációja ($\mu\text{mol/ml}$) – ez utóbbit mérjük, m pedig az adszorbens (pl. talaj) tömege (g).

Ha állandó hőmérsékletet alkalmazva a fajlagos adszorbeált mennyiséget (q) az egyensúlyi koncentráció (c), illetve gázok esetében a parciális nyomás (p) függvényében ábrázoljuk, akkor az adszorpció izotermát kapjuk. Az adszorpcióról szóló elméleteket a különböző izotermák alapján először gázokra alkották meg, de bizonyos megkötésekkel oldatok esetében is alkalmazhatók (CARMO et al. 2000). Folyadékfázisú adszorpció esetére leggyakrabban a Freundlich- és a Langmuir-féle izoterma-egyenleteket tárgyalják a szakirodalomban.

A Freundlich-féle izoterma (3) az adszorbensen heterogén kötőhelyeket feltételez:

$$q = k \cdot c^{1/n} \quad (3)$$

ahol q a fajlagos adszorbeált mennyiség, k és $1/n$ az adott adszorbens - adszorptívum párra jellemző, hőmérséklettől függő állandók, c az egyensúlyi oldatkoncentráció.

A Langmuir-féle izotermaegyenlet (4) levezetése a következő feltételezéseken alapul:

- egymástól független, azonos erősségű vonzási helyeken, az ún. aktív centrumokon történik az adszorpció;
- az adszorpció kötési erőssége minden kötőhelyen ugyanakkora, függetlenül attól, hogy a szomszédos centrum foglalt-e vagy sem, ezért a felület energetikailag homogénnek tekintendő;
- az adszorpció során monomolekulás réteg alakul ki (telítést érünk el).

$$q = \frac{K \cdot q_T \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad (4)$$

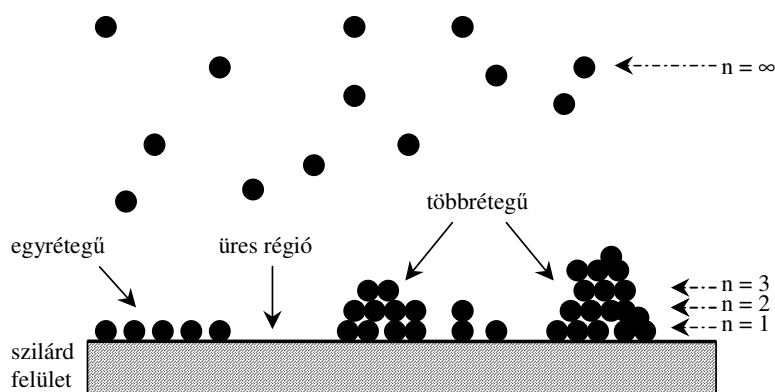
ahol q a fajlagos adszorbeált mennyiség, K az adszorpció együttható; q_T a monomolekulás adszorpció kapacitása, c az oldat egyensúlyi koncentrációja.

A BET-elmélet szerint a monomolekulás réteg kialakulása után az adszorpció nem szűnik meg, hanem az első rétegre továbbiak képesek lerakódni (SZÁNTÓ 1995). Az egyes rétegek kialakulását a **2. ábra** mutatja (VALSARAJ 1995). Az elmélet megalkotói feltételezték, hogy a tulajdonképpeni adszorpció kötési csupán a felület és az első molekularéteg között alakul ki, míg a további rétegek lényegében az elsőre kondenzálódnak.

Növényvédőszer adszorpciója talajokon

A talajnak mind az agyagásványos, mind a szerves frakciója fontos szerepet kap az adszorpció folyamatokban. A múlt század közepétől használatos növényvédőszer elsősorban szerves

vegyületek, amelyek vízoldhatósága korlátozott. Talajon történő megkötődésüket ezért a híg oldatokból való adszorpció alapján kell tárgyalnunk. A vizsgált anyag egyensúlyi megoszlását a talaj és a víz között az izoterma-egyenletek általános alakjával jellemzik, amelyben az adszorbeált anyag mennyisége az egyensúlyi koncentráció függvénye. A hidrofób szerves anyagoknak a talajokon bekövetkező megkötődése az ún. DR-modell segítségével (Distributed Reactivity Model) írható le (WEBER et al. 1992), amely szerint az adszorbens különböző aktivitású helyekkel rendelkezik. A talaj alapvetően sokkomponensű, háromfázisú rendszer, amely szervetlen és szerves anyagokból áll, s ezeken az adszorpció egyedi izotermákkal jellemezhető. A szerves szennyezők adszorpciója a szervetlen ásványi összetevők felületén nemlineáris Langmuir-izotermákkal írható le. A talaj szerves összetevőinek egyik része a geológiailag idősebb szerves frakció (kerogén, szenek stb.), amely viszonylag hidrofób felület. Ezen a szennyezők retenciója a Freundlich-izotermával írható le. A talaj szerves anyagainak másik típusa geológiailag fiatalabb anyag (humuszanyagok stb.), ami jó megoszlást tesz lehetővé a hidrofób molekulák számára, így az anyag retenciója lineáris izoterma egyenlettel jellemezhető. A DR-modell egyesíti ezeket a lineáris és nemlineáris adszorpciós izotermákat, tehát a teljes adszorbeált mennyiség bármilyen oldat-koncentrációnál közelítőleg az egyedi izotermák összegeként adható meg. A DR-modell az összeadódó mennyiségeket a különféle talajösszetevők tömegtörtjei alapján súlyozza. A talajösszetevők felelősek a részfolyamatokért, a különböző aktivitású helyeken történő adszorpcióért. Az adszorbens és az oldott anyag számos különböző tulajdonsága fogja végül is meghatározni, melyik retenciós folyamat dominál. A talaj esetében ezek a tulajdonságok a pórusszerkezet, az anyag által hozzáférhető felület, a felület polaritása, a szervesszén-tartalom, a talaj szerves anyagának kétféle frakciója stb.



2. ábra. Egy- és többrétegű adszorpció szilárd felületen (VALSARAJ 1995 nyomán)
Figure 2. Mono- and multilayer adsorption on solid surface (after VALSARAJ 1995)

A peszticidek környezeti sorsában a szorpció két formája játszik szerepet: az adszorpció és az abszorpció. Megkülönböztetésük az alapján történik, hogy a molekulák milyen mértékben lépnek kölcsönhatásba a szorbens fázissal. Adszorpció esetén az oldott anyag az oldat és az adszorbens határfelületén halmozódik fel, míg az abszorpció egy adott komponensnek az egyik fázisból a másikba való átmenetét jelenti, amelynek során az abszorbens és/vagy az abszorptívum kémiai szerkezete akár meg is változhat. Az abszorpció a talajban gyakran olyan folyamat, amelyben az oldott anyag molekulái csak néhány nanométer mélységben hatolnak be a szorbens fázisba (WEBER et al. 1991).

A növényvédőszer talajban való viselkedése több különböző és gyakran egyidejűleg jelen levő folyamatot foglal magába, amelyeket nagymértékben befolyásolnak a különféle fizikai, fizikai-kémiai, biokémiai, közéleti és klimatikus tényezők. A talaj adszorpciós szempontból legaktívabb része a humuszanyag, amely polidiszperz, polielektrolit karakterű, reakcióképes funkciócsoportokat tartalmaz, felületaktív tulajdonságokkal rendelkezik, így molekuláján hidrofíl és hidrofób helyek

egyaránt jelen vannak. Mindezek a tulajdonságok lehetővé teszik a szerves növényvédőszerrel való kölcsönhatást, ami igen sokféle lehet (SENESI 1992): elektrosztatikus kölcsönhatás, hidrogénhíd-kötés, komplexek kialakulása, hidrofób adszorpció.

Hidrofób adszorpció játszódik le a humuszanyagok hidrofób aktív helyei és a nempoláris peszticidek között. Az elnevezés arra utal, hogy a folyamat felfogható az oldószer és a felület közötti egyszerű megoszlásként. Ehhez kapcsolódik a széles körben elfogadott ún. filmmodell (CHIOU et al. 1979, KARICHKOFF et al. 1979) is, amely a hidrofób természetű, nyomnyi mennyiségben jelenlevő anyagok vizes és szilárd fázis közötti megoszlását írja le. Az egyik fázist a víz, a másikat egy szerves filmréteg jelenti, ami a talajrészecskéket, illetve üledéket borítja. Tulajdonképpen maga a szerves talajkomponens is adszorpció révén kötődik a poláris szerves komponens felületére, amelyen többé-kevésbé összefüggő filmszerű bevonatot képez.

Fontos megjegyezni, hogy a hatóanyag adszorpció és mobilitási képessége egymással ellentétes tulajdonságok. Ebből következik, hogy ha egy vegyület nagyobb mértékben adszorbeálódik a talajon, akkor kisebb valószínűséggel éri el a talajvizet, mivel kevésbé lesz képes onnan kimosódni.

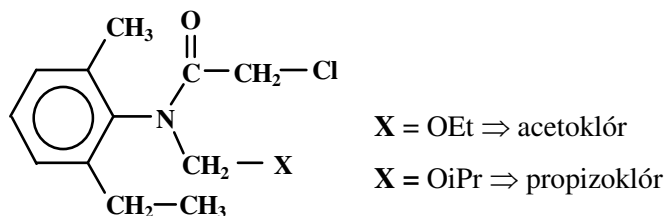
Kísérleti rész

Felhasznált anyagok

Az oldatokat minden esetben kétszer desztillált vízben (ioncserélt víz kálium-permanganát jelenlétében desztillálva) készítettük el. A különböző közegek kialakításához alt. minőségű nátrium-nitrátot, kálium-dihidrogén-foszfátot és dinátrium-hidrogén-foszfátot használtunk. Az összes szerves szén (TOC) meghatározásához alt. minőségű nátrium-peroxo-diszulfátot ill. 85%-os foszforsavat alkalmaztunk. A folyadékkromatográfiás elemzésekhez eluensként HPLC minőségű acetonitrilt és tetrahidrofuránt használtunk. Extrahálószerként nagy tisztaságú diklór-metánt és izo-oktánt, az infravörös felvételekhez pedig spektroszkópiailag minőségű szén-tetrakloridot és kálium-bromidot alkalmaztunk.

A kísérletekhez a Nitrokémia 2000 Rt által rendelkezésünkre bocsátott acetoklór és propizoklór standard-eket (99,3% és 98,2%) használtuk. A két anyag általánosan a **3. ábrán** látható szerkezeti képlettel jellemezhető.

A kísérletek háromféle talajon, ezek szervesanyag-mentesített változatain, valamint az egyik legjellemzőbb talajalkotón, a kvarcon történtek.



3. ábra. Az acetoklór és propizoklór szerkezeti képlete
Figure 3. Structure of acetochlor and propisochlor

Talajok: csernozjom (származási hely: Balatonfőkajár), barna erdőtalaj (származási hely: Tés), savanyú homoktalaj (származási hely: Dabrony). Mindhárom esetben a talaj felső 30 cm-es rétegét használtuk. A szervesanyag-mentesített talajok (később: humuszmentes talajok) ezekből készültek hidrogén-peroxidos kezeléssel (KÉZDI 1976). A talajok jellemzőit az **1. táblázatban** foglaljuk össze.

1. táblázat. A talajok jellemzői

	Csernozjom	Barna erdőtalaj	Homoktalaj
pH (H ₂ O)	7,73	6,35	6,27
Összes só	–	–	–
Összes szerves szén (szilárd TOC)	25,18 mg C/g	12,5 mg C/g	9,19 mg C/g
Leiszapolható rész	55,87%	42,64%	18,40%
Fajlagos felület (BET)	11,02 m ² /g	4,34 m ² /g	1,33 m ² /g
Legnagyobb mennyiségben jelenlevő frakció	<0,1 mm (39,4%)	<0,1 mm (85,5%)	0,1-0,25 mm (40,7%)
Főbb ásványi alkotók (röntgen-diffrakció):			
<i>Kvarc</i>	30,6%	48,4%	63,9%
<i>Szmektit</i>	32,4%	14,3%	8,3%
<i>Albit</i>	9,8%	12,6%	15,1%
<i>Klorit</i>	5,3%	6,6%	2%
<i>Csillám</i>	4,2%	7,8%	2,4%
<i>Kaolinit</i>	1,6%	1,2%	-
<i>Mikroklin</i>	1,7%	2,3%	2,8%
<i>Amorf</i>	5,9%	5,2%	3,9%

2. táblázat: A fajlagos felület változása hidrogén-peroxidos kezelés hatására

Talaj	Kezelés előtt	Kezelés után
Csernozjom	11,02 m ² /g	15,56 m ² /g
Barna erdőtalaj	4,34 m ² /g	5,73 m ² /g
Homoktalaj	1,33 m ² /g	0,62 m ² /g

A humuszmentes talajok készítése során a fajlagos felület a **2. táblázat**ban bemutatott módon változott.

A talajalkotóként kiválasztott kvarcot fehérvárcsurgói homokból állítottuk elő oly módon, hogy azt

1 mol/l-es töménységű sósavval kezeltük, majd desztillált vízzel mostuk. A kvarc fontosabb jellemzői: szemcseméret < 0,5 mm, fajlagos felület: 0,24 m²/g.

A sztatikus egyensúlyi kísérletek kivitelezése

A kísérletek háromféle közegben folytak: kétszer desztillált vízben, 0,1 mol/l NaNO₃-oldatban továbbá 0,1 mol/l pH=7,0 foszfát-pufferben, 25 °C-on.

Figyelembe véve a két növényvédőszer oldhatóságát az adott közegben, az acetoklór és propizoklór standard-ekből 85 mg/l koncentrációjú törzsoldatokat készítettünk, amelyekből 0–85 mg/l (acetoklór esetében 0–315 μmol/l, propizoklór esetében 0–300 μmol/l) koncentrációtartományban 20 tagú hígítási sort állítottunk elő a megfelelő közegben (víz, NaNO₃-oldat, foszfát-puffer).

A talajok és humuszmentes talajok esetében 7 g talajt, míg a kvarcnál 5 g-ot duzzasztottunk 5 ml vízzel 1 napig. A beduzzasztott adszorbensekhez 65 ml adott koncentrációjú növényvédőszer-oldatot adtunk, majd 150 löket/perc sebességgel 1 órán keresztül rázattuk. Az egyensúly beállása érdekében 24 órát állni hagytuk. (Minden mérési sorozatban készítettünk növényvédőszer-mentes, ún. talajoldatvak mintákat is.) Az egyensúly beállta után a mintákat 25 percig centrifugáltuk 3000 fordulat/perc sebességgel. A felülúszót redős szűrőn szűrtük a vizes fázisban esetlegesen megmaradó szilárd részek eltávolítására. A szűrlet első 10 ml-ét kiöntöttük, mivel a szűrőpapír az oldatból megkötheti a meghatározandó molekulákat. A szűrlet többi részében az egyensúlyi koncentráció közvetlenül mérhető az összes szerves szén meghatározásával, illetve folyadékkromatográfiával.

Analitikai módszerek

Összes szerves szén meghatározása (TOC): A vizes oldatok szervesanyag-tartalma a benne lévő összes szerves szén mérésével megadható, amelyhez Foss-Heraeus liquiTOC készüléket használtunk. A műszer alacsony hőmérsékleten (72°C) nátrium-peroxo-diszulfát és UV-fény hatására oxidálja a szerves vegyületeket. A kalibrációhoz a megfelelő növényvédőszer törzsoldatát használtuk standardnak. A talajoldatvak átlagokat az egyes mintákra kapott – ugyancsak átlag – értékekből levontuk.

Nagynyomású folyadékkromatográfia (HPLC): A folyadékkromatográfiai méréseket Perkin-Elmer Series 200 készüléken végeztük, 125 mm C18 kolonnán. Az injektálás 20 μl-es “Rheodyne loop” segítségével történt. Az alkalmazott eluens 50% acetonitril, 30% víz, 20% tetrahidrofurán összetételű volt. Áramlási sebességnek 0,7 ml/perc értéket választottunk. A detektálás λ=218 nm hullámhosszon diódasoros detektorral történt. Minden alkalommal analitikai mérőgörbét vettünk fel, amelyhez az adatokat a törzsoldat megfelelő hígításával készítettük el. Ennek segítségével határoztuk meg az egyes koncentrációkat.

Bomlásvizsgálat talajon, felezési idő meghatározása

A vizsgálat célja az volt, hogy a növényvédőszernek az általunk alkalmazott körülmények között ellenőrizzük a stabilitását, felezési idejüket meghatározzuk és lehetőség szerint néhány bomlásterméket kimutassunk, azonosítsunk. Ehhez az adott talaj 15 g-ját 10 ml vízzel duzzasztottuk, majd az így kapott mintát 140 ml 42,5 mg/l 0,1 mol/l pH=7 foszfát-pufferrel készített növényvédőszer-oldattal rázattuk össze (ez acetoklór esetén 157,52 μmol/l, propizoklór esetén 149,75 μmol/l koncentrációnak felel meg). Az egyensúly beállta után a lombikokból mintát vettünk (kb. 0,2 ml-t).

Ezt „Anotop 10” (0,02 μm) membránszűrőn szűrtük, majd HPLC-vel elemeztük. Ez jelentette a $t = 0$ időpontot. A továbbiakban a lombikokat szobahőmérsékleten zárva tartottuk, és először rövidebb, majd hosszabb időközönként vettünk mintát. Amikor a koncentráció elérte a kiindulási érték felét, a kísérletet leállítottuk. A bomlásvizsgálat során keletkezett, gázkromatográfias körülmények között elemezhető bomlástermékeket megpróbáltuk azonosítani. Ehhez a bomlásvizsgálatokból nyert talajokat üvegszűrőn szűrtük, majd a levegőn szárított mintákból 5 g-ot mértünk be. A mintát extrakció, szűrés, szétválasztás és újabb extrakció után GC-MS-sel elemeztük. A folyadékfázis vizsgálatához a bomlásvizsgálatokból visszamaradt oldat 50 cm^3 -ét extraháltuk, a szerves fázisokat szárítottuk, szűrtük, majd szobahőmérsékleten légköri nyomáson bepároltuk. A mintát 5 cm^3 izooktánban vettük fel, ezután került sor a GC-MS-sel történő elemzésre.

Tömegspektrometriás elemzés (GC-MS): Az alkalmazott készülék HP 5890II-es gázkromatográf HP 5971A MS detektorral. A gázkromatográfhoz HP-1 kolonnát használtunk, amelynek jellemzői: 15 m x 0,25 mm x 0,25 μm film. A hőmérsékleti program a következő volt: 50 °C 2 perc, majd 10 °C/perc fűtési sebességgel 250 °C-ra emeltük a hőfokot. A vivőgáz hélium volt, míg az ionizáló feszültség 70 eV.

Infravörös spektroszkópia (IR): A talaj-vakokból, az egyensúlyi kísérletekből (az izotermák első és második lépcsőjéhez tartozó egy-egy, a hatóanyagra nézve viszonylag tömény minta), valamint a bomlásvizsgálatokból nyert légszáraz mintákból 0,0150 g-ot mértünk be, ehhez 0,1500 g KBr-ot adtunk, porítottuk és összekevertük. Ezután Bio-Rad FTS 165 készülékkel DRIFT feltét alkalmazása mellett készítettük a 256 scan-ből álló felvételeket, amelyekhez háttérként a talaj-vakokat használtuk. Az infravörös elemzések előtt az egyensúlyi kísérletekhez felhasznált közegeken kívül diklór-metán oldószerben is végrehajtottuk az adszorpciós kísérleteket. Ez az oldószer szinte korlátlanul oldja a klór-acetanilideket, ezért a vizes közeghez képest nagyobb koncentrációnál is tanulmányozhatóvá válik az adszorpció, jelen esetben az adszorbens és az adszorptívum közötti kölcsönhatás. A kivitelezést egyetlen koncentráció értéknél (1%) acetoklórral valósítottuk meg minden adszorbens esetében, amelyet centrifugálás és szárítás után ugyancsak DRIFT feltét segítségével vizsgáltunk. A spektrumok értékelhetősége miatt a tiszta acetoklór és propizoklór hatóanyagról oldószer nélkül ATR feltét alkalmazásával, míg 10 %-os szén-tetraklorid-oldatokról KBr-ablakkal rendelkező küvetában készítettünk felvételt.

Eredmények, értékelés

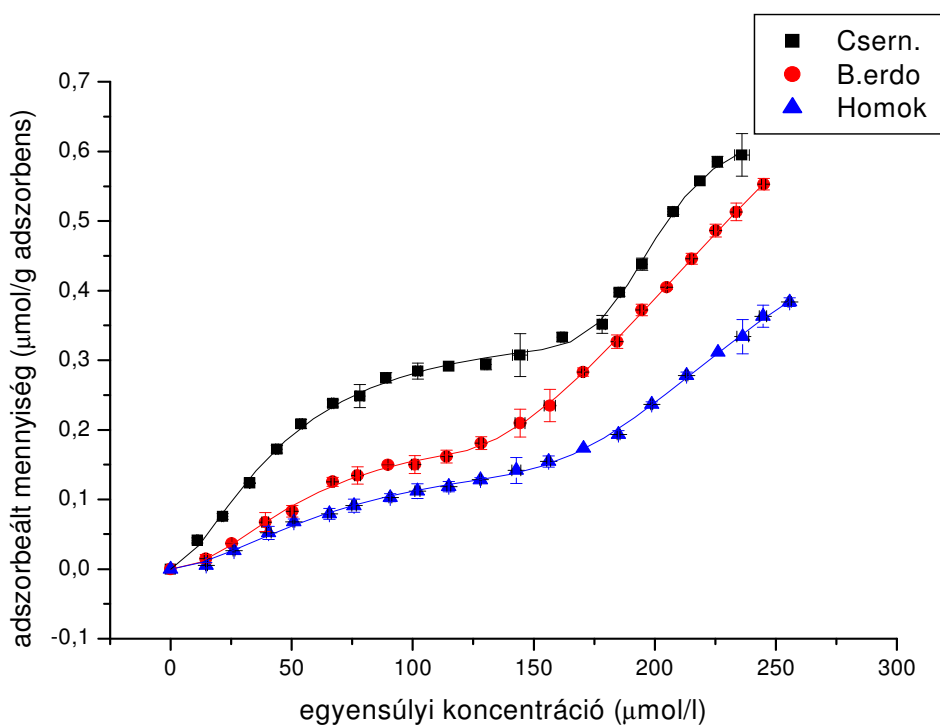
Adszorpciós izotermák

A kísérletek kezdetekor először megfelelő mérési módszert kerestünk vizsgálataink elemzésének céljából. Így elsőként az összes szerves szén (TOC) meghatározásával próbálkoztunk. A módszer segítségével az egyensúlyi koncentráció mérhető, majd a kiindulási koncentrációk ismeretében kiszámítható az adszorbeált mennyiség. Az első sorozatban tiszta vízben folytak a kísérletek. A második sorozatban 0,1 mol/l koncentrációjú NaNO_3 -oldat volt a közeg (állandó ionerősség), végül a harmadik sorozatban az állandó ionerősség és az adott pH-érték biztosítására 0,1 mol/l koncentrációjú pH=7,0 foszfát-puffert alkalmaztunk közegként. A nátrium-nitrátos és a foszfát-pufferes közeg jól modellezik a mezőgazdasági termelésben felhasznált nagymennyiségű nitrát- és foszfátműtrágyát, emellett a tiszta víznél reprodukálhatóbb körülményeket biztosítanak. A foszfát-puffer hatására oldatba kerülő jelentős mennyiségű humuszanyag a mérést megbízhatatlanná tette, mivel ezt a készülék (ill. a reagens) csak részben volt képes oxidálni. Ezért ezt a sorozatot nem a TOC-készülékkel, hanem folyadékkromatográfiával elemeztük, hiszen az elválasztási módszer segítségével

a vizsgált hatóanyag csúcsa jól elkülönült a zavaró hatású komponensektől. A nitrát nagy UV-abszorbananciája miatt keletkező csúcs elválaszthatatlan volt az egyébként kis UV-elnyeléssel rendelkező klór-acetanilidektől, ezért ebben az esetben a HPLC nem volt alkalmazható.

Ezek után úgy találtuk, hogy a folyadékkromatográfias meghatározás megbízhatóbb, mivel ekkor jól definiált körülmények között lehet végezni a mérést (amely biztosítja a reprodukálhatóságot), és a humuszanyagok jelenléte sem zavarja a meghatározást. Mivel ez az analitikai módszer a kétféle só alkalmazó modell-rendszer közül a foszfát-pufferrel készített oldatok elemzésére alkalmas, ez utóbbi közeggel dolgoztunk tovább.

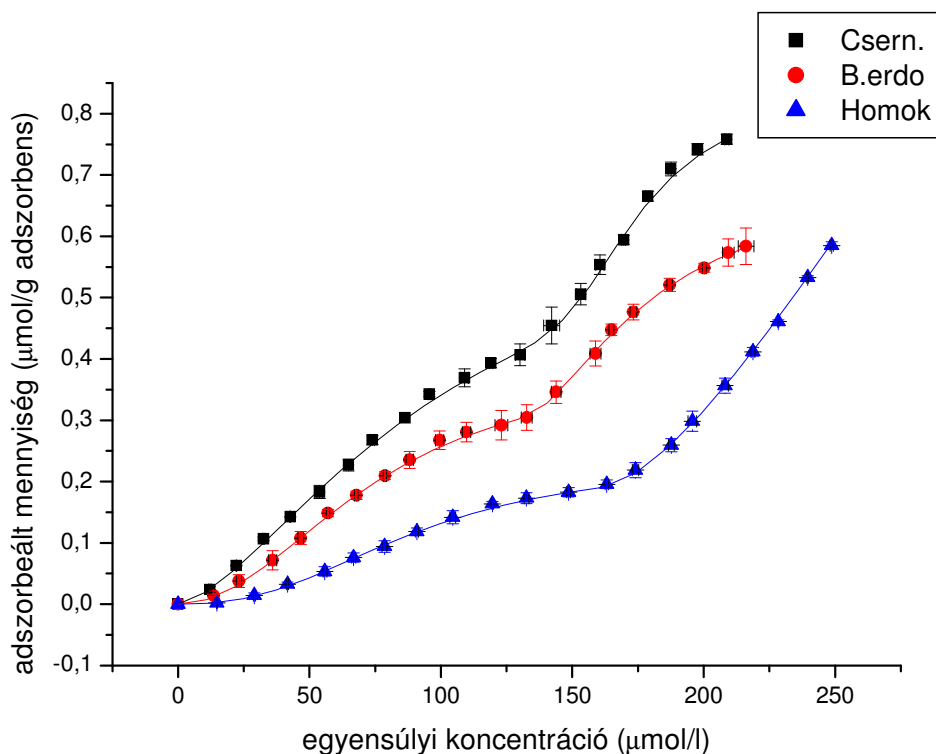
Az acetoklór (4. ábra) és a propizoklór (5. ábra) adszorpcióját összehasonlítva a három különböző talajon megállapítható, hogy mindkét növényvédőszer esetében a csernozjom talajon kötődött meg a legtöbb anyag, a barna erdőtalajon kevesebb és a homoktalajon a legkevesebb. Mind a hat izotermán két lépcső látható. Az első lépcső a monomolekulás réteg kialakulását jelenti, a közel vízszintes szakasz pedig a monomolekulás telítettséget (MADER et al. 1997; CARMO et al. 2000). A második lépcső újabb növényvédőszer-réteg kialakulását jelezheti, amelyről feltételezhető, hogy a molekulák az első réteg molekuláihoz kötődnek, tehát a kölcsönhatás nem a felület és a második réteg molekulái között jön létre, hanem az első és a második réteg molekulái között. Különösen feltűnő, hogy az első lépcsőről leolvasható monomolekulás telítettség a csernozjom talajnál 2–3-szorosa a homoktalajnál megállapítható értéknek, ami igen jó összhangban van a két talaj szervesanyag-tartalmában jelentkező különbséggel, hisz a csernozjom összes szerves széntartalma 2,73-szorosa a homoktalajénak (vö. 1. táblázat). Ugyanakkor elgondolkodtató, hogy a csernozjom talajra meghatározott fajlagos felület több mint nyolcszorosa a homoktalajénak (vö. 1. táblázat), tehát ez utóbbi felületi többletkoncentrációja kb. négyszeres.



4. ábra. Acetoklór adszorpciója háromféle talajon 0,1 mol/l foszfát-puffer közegben (pH=7,0; 25 °C), elemzés folyadékkromatográfiával (HPLC)

Figure 4. Adsorption of acetochlor on three different soils in 0.1 mol/l phosphate buffer solution (pH=7.0; 25 °C), analysis by HPLC

Az adszorbeált mennyiségek közötti különbségeket (a csernozjomé a legnagyobb, a homoké a legkisebb) a talajok eltérő szervesanyag-tartalma, fajlagos felülete és a felület minőségében jelentkező eltérés okozhatja. A felület és a növényvédőszer-molekulák közötti kölcsönhatás létrejöttének feltétele, hogy a felületen e molekulák megkötésére alkalmas kötőhelyek legyenek. A talajban megtalálható szerves felületek legkevésbé reakcióképes része a semleges sziloxán felület, amely nem rendelkezik töltéssel és permanens dipólusmomentummal. Emiatt az ilyen felület nem lép erős kölcsönhatásba a vízmolekulák hidrogénhidrokötés-hálózatával, ezért hidrofób felületnek tekintjük. A homoktalajban jelen levő nagy mennyiségű kvarc (64%) semleges sziloxán felülete hidrofób tulajdonsága révén meghatározó szerepet játszik a két klór-acetanilid adszorpciójában.



5. ábra. Propizoklór adszorpciója háromféle talajon 0,1 mol/l foszfát-puffer közegben (pH=7,0; 25 °C), elemzés folyadékromatográfiával (HPLC)

Figure 5. Adsorption of propisochlor on three different soils in 0.1 mol/l phosphate buffer solution (pH=7.0; 25 °C), analysis by HPLC

Érdekesnek látszott megvizsgálni az adszorpciót szervesanyag-mentesített talajokon is, mivel így választ kaphatunk arra a kérdésre, hogy a talajok humusztartalma milyen mértékben befolyásolja az adszorpciót. A szerves anyag eltávolítása során a talajok fajlagos felülete megváltozott (ld. 2. táblázat), s újabb kötőhelyek megjelenésével számolhatunk.

A vizsgálat eredményeit az adszorpcióban legnagyobb különbséget mutató homoktalaj és annak humuszmentesített változata valamint a kvarc esetében szemléltetjük (l. 6-7. ábra). Itt azonban megjegyezzük, hogy a legkevésbé acetoklór a humuszmentes csernozjomon, azután a humuszmentes barna erdőtalajon kötődött meg, míg a legtöbb a humuszmentes homoktalajon. A propizoklór izotermái közel azonos lefutásúak, de megállapítható, hogy mindkét klór-acetanilidből nagyobb mennyiség kötődött meg a szervesanyag-mentes talajok egységnyi tömegén, mint az eredeti talajokon. Ezt a jelenséget a csernozjom és a barna erdőtalaj esetében azzal magyarázhatjuk, hogy a szerves anyag a talaj szemcséinek felületén valószínűleg kötőhelyeket fed be, amelyeket a humuszmentesítés

során lényegében szabaddá teszünk, miközben megnő a fajlagos felület (ld. 2. táblázat), ezért nagyobb mértékű lesz az adszorpció.

A homoktalaj esetében a talaj fajlagos felülete jelentősen csökkent (l. 2. táblázat), ennek ellenére az adszorpció mértéke jelentősen megnőtt. Ennek oka, hogy a szerves anyag eltávolítása ugyan csökkentette a fajlagos felületet, de valószínűleg kötőhelyeket tett szabaddá. Ezek a megállapítások összhangban vannak azokkal a vizsgálatokkal, amelyek során megállapítást nyert, hogy a talajban a szervesanyag-fedések a felület legaktívabb részei (TOMBÁ CZ et al. 1996).

A **6. ábra** és a **7. ábra** jól mutatja, hogy a kvarc, a humuszmentes homoktalaj és a homoktalaj adszorbensek összehasonlításakor mindkét növényvédőszer fajlagos adszorbeált mennyisége a humuszmentes talajon volt a legnagyobb. A propizoklór esetében ezután a kvarc következik, majd pedig a homoktalaj. Az acetoklór esetében a kvarcon és a homoktalajon közel azonos mértékű a megkötődés. Ez a jelenség különösen elgondolkodtató, hiszen e három adszorbens közül egyedül a homoktalajnak van szervesanyag-tartalma, ami a legnagyobb fajlagos felületet eredményezi, mégis itt a legkisebb a monomolekulás telítettség mindkét vegyület esetében. Ez ismételtén a kvarc mint talajalkotó hidrofób felületének adszorpcióban betöltött szerepét támasztja alá.

Izotermáink többségénél a mérési pontokra nem illeszthető sem a Freundlich- sem a Langmuir-izoterma. Munkánk hozzájárult egy új izoterma egyenlet (5) leírásához, amely igen jól alkalmazható a bemutatott izotermákra (CZINKOTA et al. 2002).

$$q = \sum_{i=1}^s \left\{ \frac{q_{Ti} \cdot K_i \cdot (c - b_i + |c - b_i|)^{n_i}}{2^{n_i} + K_i \cdot (c - b_i + |c - b_i|)^{n_i}} \right\} \quad (5)$$

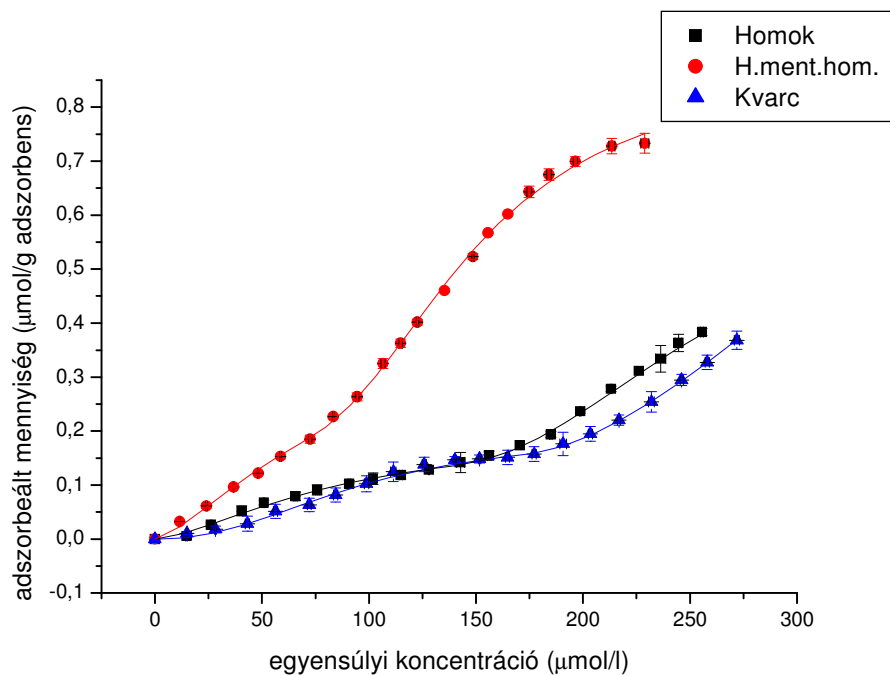
ahol s az izoterma lépcsőinek száma. Amint látható, mindegyik adszorpciós lépés a következő négy paraméterrel jellemezhető: q_{Ti} az adszorpciós kapacitás, K_i az egyensúlyi állandó, b_i a határkoncentráció és n_i az átlagos asszociációfok a görbe i -edik lépcsőjére vonatkoztatva.

A két klór-acetanilid esetében legtöbbször két lépcsős izotermát kaptunk ($s = 2$). Az izotermákra illesztett egyenletből számított állandók alapján a következő megállapításokat tehetjük:

Az első lépcsőhöz tartozó adszorpciós kapacitás értékeit tekintve q_1 ugyanazon adszorbensen a propizoklórénál minden esetben nagyobb, mint az acetoklórénál (a humuszmentes homoktalaj esetében közel egyforma érték). Az eredeti talajokat és humuszmentesített változataikat összehasonlítva megállapítható, hogy az acetoklór esetében a szerves anyag eltávolítása az adszorpciós kapacitás értékeinek jelentős növekedését okozta. A propizoklór esetében is tapasztalható ez a növekedés (kivéve csernozjom), de kisebb mértékben. Ezeket a tapasztalatokat alátámasztják a fentebb említett korábbi vizsgálatok is (TOMBÁ CZ et al. 1996), amelyek szerint a humuszanyagok eltávolítása után pórusok válnak szabaddá.

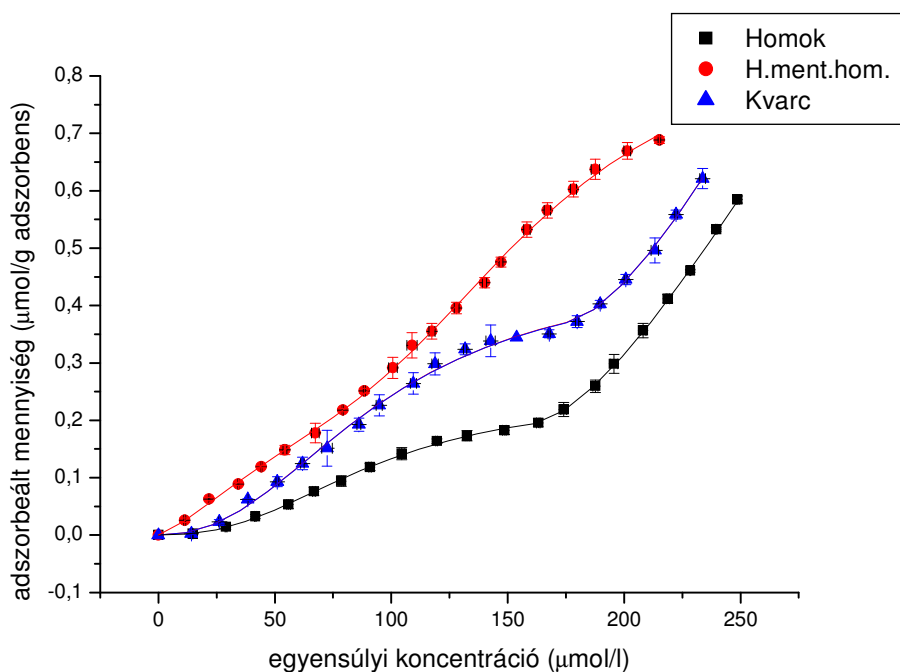
Az izotermákról leolvasható monomolekulás telítettséghez tartozó adszorbeált mennyiség minden esetben kisebb, mint az illesztett egyenletből számított adszorpciós kapacitás. Ebből arra következtetünk, hogy a második réteg előbb kezd el kialakulni, mint hogy az első rétegben minden lehetséges aktív helyet elfoglalnának az adszorbeálódó molekulák, azaz a második réteg kialakulása független attól, hogy a monomolekulás réteg telített-e vagy sem.

A második lépcsőhöz tartozó q_2 adszorpciós kapacitás értékei a kvarc esetében kiugróan magasak, és a propizoklór kétszerese az acetoklórénak. Ennek oka, hogy a propizoklór apolárisabb jellegű molekula, mint az acetoklór, így e vegyület esetében nagyobb mértékben érvényesül a hidrofób kölcsönhatás.



6. ábra. Acetoklór adszorpciója homoktalajon, humuszmentes homoktalajon és kvarcon 0,1 mol/l foszfát-puffer közegben (pH=7,0; 25 °C), elemzés folyadékkromatográfiával (HPLC)

Figure 6. Adsorption of acetochlor on sand, humicfree sand and quartz in 0.1 mol/l phosphate buffer solution (pH=7.0; 25 °C), analysis by HPLC



7. ábra. Propizoklór adszorpciója homoktalajon, humuszmentes homoktalajon és kvarcon 0,1 mol/l foszfát-puffer közegben (pH=7,0; 25 °C), elemzés folyadékkromatográfiával (HPLC)

Figure 7. Adsorption of propisochlor on sand, humicfree sand and quartz in 0.1 mol/l phosphate buffer solution (pH=7.0; 25 °C), analysis by HPLC

A K_1 egyensúlyi állandókat összehasonlítva kisebb egyensúlyi koncentráció értékeknél ($c < b_2$) a propizoklór mozgékonyabbnak tekinthető a vizsgált talajokban, mint az acetoklór, míg nagyobb koncentráció-értékeknél az acetoklór tovaterjedésével számolhatunk jobban.

A határkoncentrációkat tekintve b_1 mindig 0-nak adódott, ugyanakkor az asszociáció mértékét jelentő $n_1 > 1$. Mindez arra utal, hogy az első lépcső esetében asszociátumok kialakulásával bármekkora egyensúlyi koncentráció értéknél számolhatunk a felületen, de az oldatban nem.

A második lépcsőhöz tartozó b_2 határkoncentráció-értékek egybeesnek a második lépcső kezdetéhez tartozó egyensúlyi koncentrációkkal, ami azt jelenti, hogy a második molekularéteg kialakulásával egy időben más összetételű asszociátumok képződnek ($n_1 \neq n_2$), azaz a második réteg molekulái nem csak egymással, hanem az első réteg molekuláival is kölcsönhatásba lépnek. A humuszmentesítés hatására a b_2 határkoncentrációk jelentős mértékben csökkennek mindkét növényvédőszer esetében, azaz sokkal kisebb egyensúlyi koncentrációknál indul el az újabb réteg kialakulása.

Az asszociációs fokot jellemző állandók (n_1 és n_2) értékei arra utalnak, hogy a második rétegben általában nagyobb méretű asszociátumok alakulnak ki, mint az első rétegben (n_2 általában nagyobb, mint n_1). Ezek az adatok alátámasztják, hogy az első lépcső kialakulásában főként az adszorbens-adszorptívum között, míg a második lépcsőnél elsősorban az adszorptívum és az oldott anyag között létrejött kölcsönhatás a meghatározó.

Infravörös spektroszkópiai vizsgálatok

Mind az acetoklór, mind a propizoklór esetében az tapasztalható, hogy a tiszta, oldószermentes hatóanyag 1675 cm^{-1} -nél jelentkező karbonil vegyértékrezgési sávja az adszorbenssel történő kölcsönhatás következtében $10\text{--}15 \text{ cm}^{-1}$ -nel nagyobb hullámszámok felé tolódik el.

Az izoterma első és második lépcsőjéhez tartozó minták spektrumai ugyan nem mutattak lényegi eltérést, hangsúlyozandó, hogy a kvarcra készített felvételek esetében a karbonilnak tulajdonítható elnyelési sáv két egymáshoz közeli hullámszámnál is jelentkezik, amelyek értéke 1686 és 1675 cm^{-1} . Az utóbbi érték éppen a tiszta hatóanyag C=O vegyértékrezgésének helye, ami a hozzá képest 11 cm^{-1} -es eltolódással együtt spektroszkópiai szempontból támasztja alá azt a korábbi feltételezést, hogy az adszorpció során mindenképpen számolni kell a felületen létrejött asszociátumokkal. Az ennél nagyobb mértékű eltolódást (1700 cm^{-1} felett) valószínűleg a klór-acetanilid molekula és a felület között létrejött hidrogénhid-kötések okozzák.

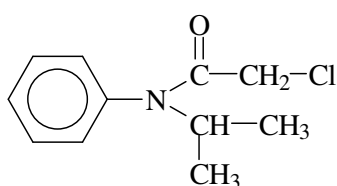
Bomlásvizsgálatok

Az általunk meghatározott mérési pontokra az ilyenkor használatos egytagú, elsőrendű kinetikát leíró függvény (KÁROLY et al. 1985) helyett kéttagú, ugyancsak elsőrendű kinetikát leíró függvényt sikerült illeszteni:

$$y = A_1 \cdot e^{(-x/t_1)} + A_2 \cdot e^{(-x/t_2)}$$

ahol A_1 és A_2 az első illetve a második bomlási folyamat reakciósebességi állandói, t_1 és t_2 az első illetve a második bomlási folyamat felezési ideje.

A bomlási reakció első lépése barna erdőtalajon a leggyorsabb, a második lépés pedig homoktalajon a leglassúbb mindkét herbicid esetében. A felezési időkből arra lehet következtetni, hogy a két anyag hosszú ideig megmarad a talajban anélkül, hogy elbomlana ($t_1 < 10$ nap minden esetben, míg $t_2 > 300$ nap). Szabadföldi kísérletekben (FERENCZI 1998) a felezési idők jóval rövidebbek, mivel ott más körülmények között van az anyag. Hatnak rá az időjárás elemei, valamint hatékonyabban érvényesülhet a mikroorganizmusok lebontó tevékenysége. Ebben a kísérletsorozatban az acetoklór felezési ideje kb. 17 napnak, a propizoklóré kb. 10 napnak adódott, ami igen rövid az általunk meghatározott felezési időkhöz képest (t_2). Mivel a talaj és a talajvíz között igen jó az anyagok megoszlása, ezért az esővíz vagy az öntözés részben kimossa a talajból. A jó megoszlás egyrészt előnyös, mivel mindkét anyag talajherbicid, így hatásuk kifejtésének érdekében megfelelő ideig a talajban kell maradniuk, másrészt viszont hátrányos, mert amíg a talajban vannak, addig szennyezők, valamint a talajjal kapcsolatba kerülő élőlényekre káros hatással lehetnek, ugyanakkor a kimosódás miatt talajvíz-szennyezőkké válnak.



8. ábra. 2-klór-[N-(1-metil-etil)-N-fenil]-acetamid
Figure 8. 2-chloro-[N-(1-methylethyl)-N-phenyl]-acetamide

250 nap elteltével mind a vizes, mind a szilárd fázist vizsgáltuk a keletkezett bomlástermékek tanulmányozása céljából. A vizes közeget a megfelelő előkészítés után GC-MS-sel, a szilárd fázist GC-MS-sel és infravörös spektroszkópiával is megvizsgáltuk. GC-MS segítségével a kiindulási anyagok mellett csak egyetlen anyagot lehetett kimutatni a talajokon és a vizes közegben egyaránt. A **8. ábrán** bemutatott szerkezettel rendelkező vegyület (M^+ : 211) a felvétel alapján mindkét klór-acetanilid esetében jelen volt, mivel az adatbázisban található azonos szerkezetű anyag spektrumával mintától függően 91-99%-os egyezést mutatott.

Az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok eredményeképpen a homoktalajon a kiindulási vegyület indikátoraként megválasztott karbonil csoport 1675 cm^{-1} -nél nagyobb értékeknél jelentkezett, míg a csernozjom és a barna erdőtalaj esetében a kisebb értékeknél ($1599, 1641\text{ cm}^{-1}$) található sávot illetve sávokat nem tulajdoníthattuk egyértelműen a karbonilnak, ami a kiindulási molekula átalakulására utal. A hidrogénhíd-kötésekre utaló $1710\text{-}1741\text{ cm}^{-1}$ között található vállszerű elnyelési sáv az adszorpcióhoz hasonlóan ezekben a mintákban is látható volt. Mindezeket túl a csernozjom talajon felvett spektrumban megjelent egy primer alkoholra utaló C–O vegyértékrezgési sáv, ami újabb típusú bomlástermékre utal, de ennek szerkezetét az általunk alkalmazott módszerekkel nem tudtuk egyértelműen igazolni.

Összegzés

Az adszorpciós vizsgálataink eredményei magyarázatként szolgálnak arra a tényre, hogy a két klór-acetanilid típusú herbicid közül a talajvízfigyelő kutakban az acetoklór jelent meg gyakrabban és nagyobb koncentrációban (SOLYMOSNÉ & FERENCZI 2007), hiszen ez a vegyület kisebb mértékben kötődik a talajhoz, ami nagyobb mobilitást eredményez.

A laboratóriumi körülmények között kivitelezett bomlásvizsgálatok során mindkét vegyület meglehetősen stabilnak mutatkozott, de a propizoklór kicsit gyorsabban bomlik, mint az acetoklór. A szabadföldön kivitelezett kísérletek (FERENCZI 1998) hasonló eredményre vezettek, de ilyen körülmények között a felezési idő lényegesen kisebb. Az acetoklór megjelenése a talajvízmintákban tehát egyrészt kisebb adszorpciós képességének, másrészt nagyobb stabilitásának tulajdonítható.

Irodalom

- CAPEL P. D., MA L., SCHROYER B. R., LARSON S. J. & GILCHRIST T. A. (1995): Analysis and detection of the new corn herbicide acetochlor in river water and rain. *Environmental Science & Technology*, 29(6): 1702-1705.
- CARMO A. M., HUNDAL L. S. & THOMPSON M. L. (2000): Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: Application of unit equivalent Freundlich coefficients. *Environmental Science & Technology*, 34(20): 4363-4369.
- CHIOU C. T., PETERS L. J. & FREED V. H. (1979): A physical concept of soil-water equilibria for non-ionic organic compounds, *Science*, 206: 831-832.
- CZINKOTA I., FÖLDÉNYI R., LENGYEL ZS. & MARTON A. (2002): Adsorption of propisochlor on soils and soil components - Equation for multi-step isotherms. *Chemosphere*, 48: 725-731.
- DI GLÉRIA J., KLIMES-SZMIK A. & DVORACSEK M. (1957): Talajfizika és talajkolloidika. Akadémiai Kiadó, Budapest, pp. 99-100.
- EVERETT D. H. (1986): Reporting data on adsorption from solution at the solid/solution interface. *Pure and Applied Chemistry*, 58 (7): 967-984.
- FERENCZI M. (1998): Növényvédőszer hatóanyagok környezetvédelmi vizsgálatai a Balaton vízgyűjtőjén lévő szántóföldi modellterületen, Doktori (PhD) értekezés, Keszthely.
- HAMAKER J. W. (1975): The interpretation of soil leaching experiments. In: R. HAQUE & V. H. FREED: *Environmental dynamics of pesticides*. Plenum Press, New York and London, pp. 115-133.
- KALKHOFF S. J., KOLPIN D. W., THURMAN E. M., FERRER I. & BARCELÓ D. (1998): Degradation of chloroacetanilide herbicides: The prevalence of sulfonic and oxanilic acid metabolites in Iowa groundwaters and surface waters. *Environmental Science & Technology*, 32(11): 1738-1740.
- KARICHKOFF S. W., BROWWN B. J. & SCOTT T. A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13(3): 241-248.
- KÁROLY G. (1985): Gyomirtószeres és a talaj kapcsolatának vizsgálata. Műszaki doktori értekezés, Veszprém.
- KÁROLY G., FERENCZI M. & BODOR T. (1985): Gyomirtószeres bomlásdinamikai vizsgálata három talajtípuson. *Agrokémia és Talajtan*, 34(1-2): 53-62.
- KÉZDI Á. (1976): Talajmechanikai praktikum, Tankönyvkiadó, Budapest, pp. 1-170.
- KOLPIN D. W., NATIONS B. K., GOOLSBY D. A. & THURMAN E. M. (1996): Acetochlor in the hydrologic system in the midwestern United States, 1994. *Environmental Science & Technology* 30(5): 1459-1464.
- LENGYEL ZS. (2002): Klór-acetanilid típusú herbicidek adszorpciójának vizsgálata talajokon és talajalkotókon, Doktori (PhD) értekezés, Veszprém.
- LYMAN W. J., REEHL W. F. & ROSENBLATT D. H. (1982): *Handbook of chemical property estimation methods*, McGraw-Hill Book Company, New York, pp. 2-4.
- ROHRSETZER S. (1999): *Kolloidika*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, pp. 199., 166-170., 200-202., 208-211.
- SENESI N. (1992): Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *The Science of the Total Environment*, 123-124: 63-76.

- SOLYMOSNÉ MAJZIK E. & FERENCZI M. (2007): Felszín alatti vizek növényvédőszer-koncentrációjának vizsgálata a Velencei-tó vízgyűjtő területén. *Növényvédelem*, 43(10): 467-476.
- STEFANOVITS P., FILEP GY. & FÜLEKY GY. (1999): Talajtan. Mezőgazda Kiadó, Budapest, pp. 18-24., 71-83., 92-94.
- SZÁNTÓ F. (1995): A koloidika alapjai, JATE Press, Szeged, pp. 54-61., 86-91.
- TOMBÁ CZ E., LÁMFALUSI E., SZEKERES M. & MICHÉLI E. (1996): Humuszanyagok hatása a talajok felületi tulajdonságaira. *Agrokémia és Talajtan*, 45(3-4): 238-248.
- VALSARAJ K. T. (1995): Elements of environmental engineering-thermodynamics and kinetics, Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 178-179.
- WEBER W. J. JR., MCGINLEY P. M. & KATZ L. E. (1991): Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research* 25(5): 499-528.
- WEBER W. J. JR., MCGINLEY P. M. & KATZ L. E. (1992): Distributed reactivity model for sorption by soils and sediments, *Environmental Science & Technology*, 26(10): 1955-1962.