

## Néhány nitrogéntartalmú gyomirtó szer fotobomlásának vizsgálata GC-MS módszerrel

LÁNYI KATALIN és DINYA ZOLTÁN

Tessedik Sámuel Főiskola, Mezőgazdasági Víz- és Környezetgazdálkodási Kar, Szarvas  
és Debreceni Egyetem Szerves Kémiai Tanszék, Debrecen

A növényvédő szerek (peszticidek) környezetünkben való eltávolításának egyik fontos módja a napfény hatására történő lebomlás, a fotodegradáció. A növényvédő szerek környezeti sorsában a fotobomlás azért játszik nagy szerepet, mert ezek a vegyületek általában vízzoldhatóak, élettartamuk pedig közepes. Ezért megjelenhetnek a mezőgazdasági csurgalékvizekben szennyezőként, ahol a fotolitikus folyamatok fontos szerepet játszanak. A legtöbb nitrogéntartalmú gyomirtó szer (herbicide) rendelkezik elnyeléssel a napfény ultraibolya tartományában, ezért a környezetbe kikerülve fotobomlásra mehet keresztül. Ezek a fotoátalakulások különböző körülmények között történhetnek, de a két legjellemzőbb körülmény a vizes oldat (a vízzoldható vegyületek esetén), és a diszpergálódás vagy száraz felületeken történő adszorbeálódás utáni átalakulás (a vízben nem oldódó anyagok esetén) (FAURE et al., 1996). Igen lényeges, hogy azonosítani tudjuk a bomlástermékeket, mivel azok biológiai hatása jelentősen eltérő lehet az eredeti peszticidétől.

A triazinok, karbamidszármazékok és tiolkarbamátok világszerte a legnagyobb mennyiségben használt gyomirtó szerek közé tartoznak. Mivel számos környezeti elembe előfordulhatnak, fontos lehet ismerni az ökoszisztémában lezajló sorsukat és a lebomlási útvonalukat. A kijuttatást követően e vegyületek számos különböző módon távozhatnak az adott környezeti rendszerből. Néhány triazin típusú herbicidnél kimutatták, hogy vizes közegben a megfelelő dezaminált vegyületté fotodegradálódnak (PAPE & ZABIK, 1972a,b). Egy lehetséges bomlási út az s-triazin típusú gyomirtó szerek esetében a hidroxilgyökön keresztül történő fotooxidáció. Az oxidatív N-dezalkilálás is fontos elsődleges bomlási útvonalnak bizonyult (MANSOUR, 1993). A karbamidszármazékok intenzíven használatosak gabonafélék, zöldségek, gyapot, napraforgó és egyéb növények gyomok elleni védelmére (BERRADA et al., 2001). Mivel kémiai tulajdonságaik alapján valószínűleg rákkeltők, lényeges korlátoz-

---

*Postai cím:* LÁNYI KATALIN, Tessedik Sámuel Főiskola, Mezőgazdasági Víz- és Környezetgazdálkodási Kar, Mezőgazdasági Kémia és Talajtan Tanszék, 5540 Szarvas, Szabadság út 1–3. *E-mail:* lanyik@wem.date.hu

ni maradványaik mennyiségét a növényekben és a környezetben (STREK, 1998a,b).

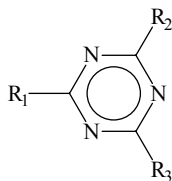
Mindezek miatt az abiotikus átalakulási lehetőségek vizsgálata jelentős mértékben hozzájárulhat e vegyületek környezeti sorsának megállapításához. Ezen kutatás célja bizonyos N-tartalmú gyomirtó szerek fototranszformációs tulajdonságainak tanulmányozása volt.

### Anyag és módszer

Kutatásaink során a következő peszticid standardokat vetettük alá a fotobontási kísérleteknek: atrazin, cianazin, terbutilazin, terbutrin (triazinok, ld. 1. táblázat), diuron, fenuron, kloroxuron, metabenzthiazuron (karbamidszármazékok, ld. 2. táblázat), butilát, cikloát, EPTC, molinát, vernolát (tiolkarbamátok, ld. 3. táblázat). Az oldószer nagy tisztaságú diklór-metán ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) volt.

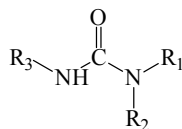
A kiválasztott növényvédőszer-hatóanyagok nagy tisztaságú standardját diklór-metánban oldottuk. Az oldatok koncentrációját úgy választottuk meg, hogy az egy nagyságrendbe essen a mezőgazdasági gyakorlatban alkalmazott

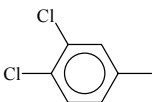
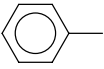
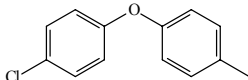
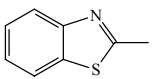
1. táblázat  
A vizsgált triazinok szerkezete



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
atrazin			
cianazin			
terbitulazin			
terbutrin			

2. táblázat  
A vizsgált karbamid-származékok szerkezete

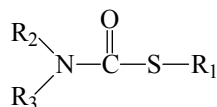



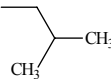
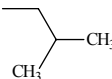



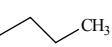
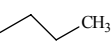
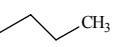
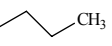
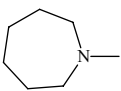

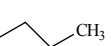
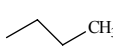
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
diuron	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
fenuron	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
kloroxuron	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
metabenzthiazuron		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

koncentrációkkal (atrazin 5,0; cianazin 5,3; terbutilazin 4,6; terbutrin 7,0; EPTC 5,7; butilát 5,0; molinát 5,0; cikloát 5,0; vernolát 5,0; diuron 5,3; fenuron 5,7; kloroxuron 5,1; metabenzthiazuron 4,6 mg·mL<sup>-1</sup>).

Az oldatokat kvarc edényben nagynyomású higanygőz-lámpa (125 W) ultraibolya sugárzásának tettük ki egy meghatározott ideig, majd gázkromatográffal vizsgáltuk az elegyek összetételét. Az eredeti anyag csúcsának százalékos arányát figyelve, annak csökkenéséből következtettünk az anyag bomlásának sebességére. A megjelenő bomlástermékek csúcsai közül kiválasztottuk azokat, amelyek az idő előrehaladtával megmaradnak, és arányuk egyértelműen növekszik. Amikor az eredeti anyag teljesen elbomlott, az elegyet gázkromatográfiás-tömegspektrometriás vizsgálatnak vetettük alá, hogy megállapíthassuk a bomlástermékek molekulaszervezetét. A bomlástermékek közül csak azok szerkezetének analízisét végeztük el, amelyek aránya a teljesen elbontott elegyben

3. táblázat  
A vizsgált tiolkarbamátok szerkezete



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
butilát			
cikloát			
veranolát			
molinát			
EPTC			

meghaladta az 1 %-ot. A módszer reprodukálhatóságának vizsgálata céljából az atrazin, a metabenzthiazuron és az EPTC fotobontását háromszor megismételtük. A degradációs görbék szórása minden esetben 5 % alatt volt.

#### Mérési módszer

A részlegesen és teljesen elbontott elegyek komponenseinek elválasztása és mennyiségi meghatározása egy UNICAM ProGC gázkromatográf segítségével történt, J&W DB-5 kolonnán (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm), nitrogén vivőgázzal (0,6 bar). Hőmérséklet program: 100 °C-on 2 percig, majd 8 °C/min felfűtési sebességgel 280 °C-ig, ott tartva 10 percig. Detektálás: lángionizációs detektor (FID), 300 °C, injektor: splitless, 300 °C, injektált térfogat: 2 µl.

A teljesen elbontott elegyek komponenseinek elválasztása és szerkezetük azonosítása két GC-MS rendszeren történt: UNICAM AUTOMASS SYSTEM-

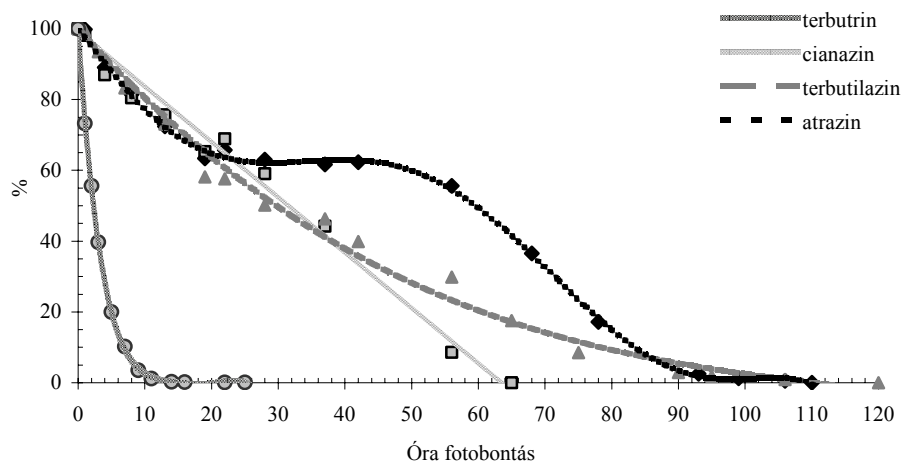
2 gázkromatográf–tömegspektrométer, kolonna: mint fent; vivőgáz: He (0,6 bar). Hőmérséklet program: mint fent. Injektálás: splitless mód; injektor: 300 °C; injektált térfogat: 2 µl. Detektálás: AUTOMASS-2 kvadrupol tömegspektrométer, szkennelési tartomány: 30–300 AMU, ionizációs energia: 70 eV, kvadrupol feszültség: 500 V.

Hewlett-Packard 5710A gázkromatográf, kolonna: mint fent; vivőgáz: He (0,6 bar). Hőmérséklet program: mint fent. Injektálás: splitless mód; injektor: 280 °C; injektált térfogat: 1 µl. Detektálás: VG-7035 tömegspektrométer, ionizációs mód: EI(+), ionizációs energia: 70 eV, ionforrás hőmérséklete: 200 °C, felvétel sebessége: 1 s/dekád.

### Eredmények

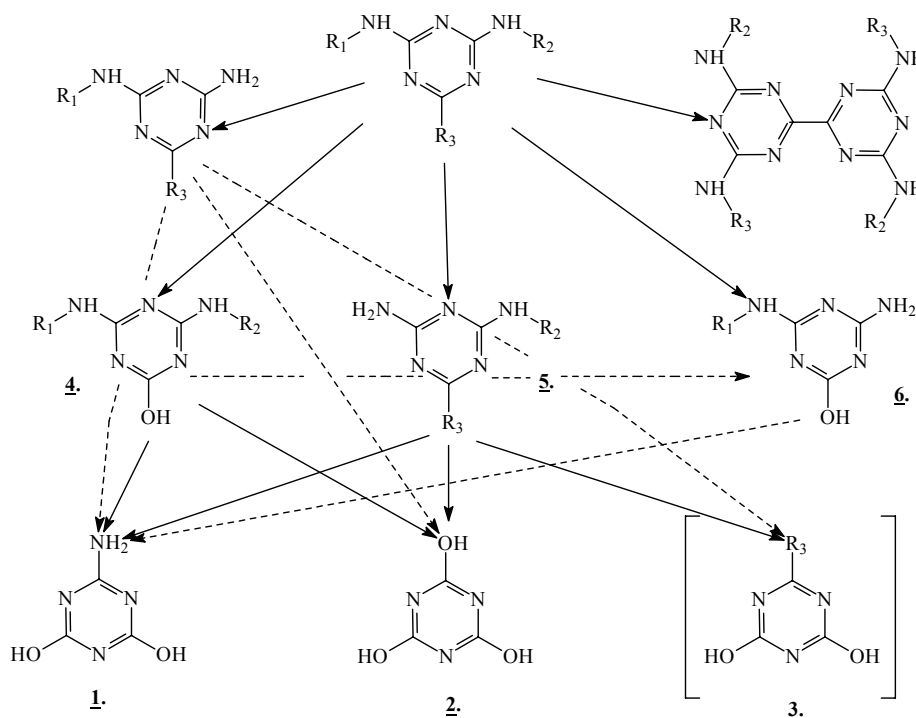
A triazinok bomlási sorrendje a következő volt: terbutrin – cianazin – atrazin – terbutilazin (1. ábra). Az atrazin fotobomlása során három szakasz volt elkülöníthető: a bomlás körülbelül azonos sebességgel indult, mint a cianaziné és a terbutilaziné, ezzel a sebességgel bomlott el a kiindulási anyagmennyiség kb. 35 %-a. A folyamat ezután lelassult körülbelül egytized sebességűre, végül ismét felgyorsult a folyamat, és a maradék 55 %-nyi anyag a kezdeti sebesség felével bomlott tovább. Mindezek ellenére a bomlási folyamat lefutásának egésze jól közelíthető egy egyenessel ( $y = 0,9946x + 100$ ;  $R^2 = 0,928$ ).

A cianazin és a terbutilazin bomlási képe nem olyan bonyolult, mint az atraziné: a terbutilazin esetében a fotobomlás sebességének változása konstans



1. ábra  
A triazinok fotobomlásának időbeli lefutása

mértékben csökkent (az anyagmennyiség–bontási idő grafikon pontjaira harmadfokú összefüggés illeszthető;  $y = -4 \cdot 10^{-5} \cdot x^3 + 0,0154x^2 - 2,1072x + 100$ ;  $R^2 = 0,992$ ). A cianazin esetében pedig a bomlás lefutása jó közelítéssel lineárisnak tekinthető ( $y = -1,5821x + 100$ ;  $R^2 = 0,983$ ). A terbutrin bomlási képe viszonylag egyszerű: a bomlási görbéje majdnem lineáris egészen a folyamat végéig ( $y = -15,058x + 100$ ;  $R^2 = 0,852$ ).



2. ábra

A triazinok fotobomlásának általános sémája

A triazinok fotobomlásának legjellemzőbb folyamatai az oldalláncok részleges vagy teljes lehasadása, illetve a heteroatomot tartalmazó oldallánc hidroxilcsoportra cserélődése (2 ábra). Az oldalláncok elvesztése nemcsak egymást követően, hanem párhuzamosan is lejátszódik.

A terbutrin gyakorlatilag egy fő komponensre bomlik, a hidroxiterbutilazinra, melynek mennyisége a teljesen elbontott elegyben közel 70 % volt. Egy nagyságrenddel kisebb mennyiségben ugyan, de megjelenik a cianursav és a 2-amino-4,6-dihidroxi-1,3,5-s-triazin is a reakcióelegyben.

Az atrazin, cianazin és terbutilazin legnagyobb arányban előforduló bomlástermékei a 2-amino-4,6-dihidroxi-1,3,5-s-triazin, valamint a cianursav voltak.

A 2-klór-4,6-dihidroxi-1,3,5-s-triazin általában igen kis arányban volt csak kimutatható, kivéve a cianazin esetében, amikor is a cianursavnál nagyobb arányban jelent meg a bomlástermékek között. A triazinok fontosabb bomlástermékeinek arányai a teljesen elbontott elegyben a 4. táblázatban láthatók.

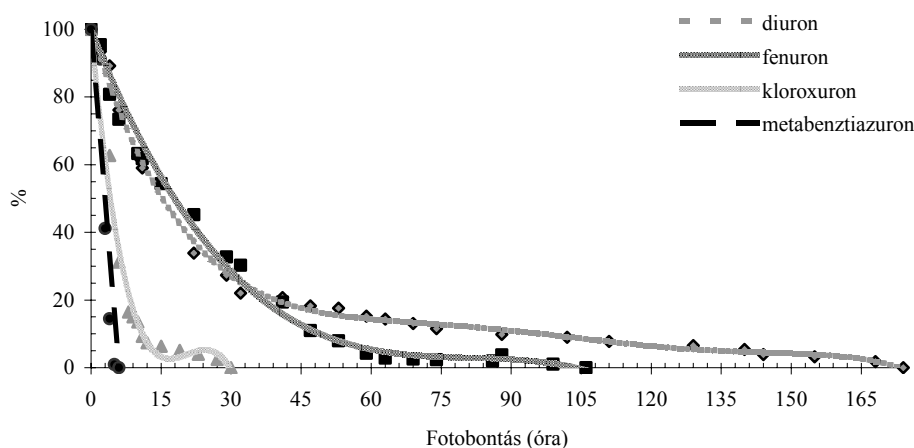
4. táblázat

A triazinok fontosabb bomlástermékeinek arányai a teljesen elbontott elegyben

(1) Szerkezet száma (2. ábra)	(2) atrazin	(3) cianazin	(4) terbutilazin	(5) terbutrin
1.	81,5 %	72,4 %	71,5 %	5,3 %
2.	10,7 %	7,7 %	12,5 %	6,0 %
3.	3,9 %	14,3 %	2,6 %	4,8 %
4.	1,9 %	-	1,2 %	69,1 %
5.	-	1,8 %	0,9 %	2,5 %
6.	-	-	3,6 %	2,7 %
a) Azonosítatlan szerkezetű	2,0 %	3,8 %	7,7 %	9,6 %

A karbamidszármazékok bomlási sorrendje a következő volt: metabenz-tiazuron – kloroxuron – fenuron – diuron (3. ábra).

Ebben a csoportban a metabenz-tiazuron (MBTA) rendelkezik a legegyszerűbb bomlási sémával: a bomlási sebessége közel állandó a teljes bomlási folyamat során ( $y = -18,128x + 100$ ;  $R^2 = 0,891$ ). A MBTA egy nagyságrenddel gyorsabban bomlik, mint a másik három vegyület.



3. ábra

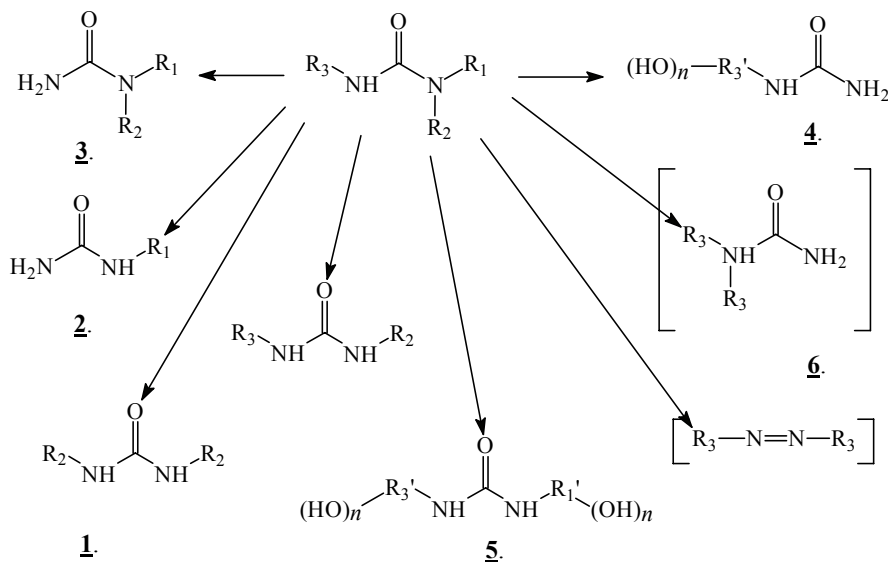
A karbamidszármazékok fotobomlásának időbeli lefutása

A diuron esetében a bomlási folyamat szintén két, közel állandó sebességű részből állt, bár ez esetben a bomlási sebesség kevésbé közelítette az egyenest, mint az eddigi esetekben. A bomlás nagyobb sebességgel indult, ami itt még egy nagyságrendbe esett a fenuronéval; majd amikor a kiindulási vegyület kb. 50 %-a elbomlott, akkor visszaesett a sebesség egy másik, közel állandó értékre. A bomlás teljes folyamata egy harmadfokú összefüggéssel volt közelíthető:  $y = -10^{-4} \cdot x^3 + 0,030x^2 - 3,0255x + 100$ ;  $R^2 = 0,952$ .

A fenuron esetében a bomlási sebesség változott végig az egész folyamaton keresztül, bár a folyamat elején az átlagsebesség még összemérhető volt a kloroxuronéval. Az anyagmennyiség–bontási idő grafikon pontjaira harmadfokú összefüggés volt illeszthető ez esetben is ( $y = -0,0002 \cdot x^3 + 0,0424x^2 - 3,4985x + 100$ ;  $R^2 = 0,991$ ). A teljes folyamat átlagos bomlási sebessége jelentősen alacsonyabb volt, mint a MBTA-é vagy a kloroxuroné.

A kloroxuron bomlása gyorsan indult egy közel állandó sebességen, de amikor az eredeti vegyület kb. 80 %-a elbomlott, a folyamat jelentősen lelassult, a sebessége egy másik, szintén közel konstans értékre állt be. A teljes folyamatot ez esetben is egy harmadfokú összefüggéssel lehetett a legjobban közelíteni ( $y = -0,012 \cdot x^3 + 0,7462x^2 - 14,94x + 100$ ;  $R^2 = 0,981$ ).

A karbamidszármazékok bomlása során is az alkilancok lehasadása, illetve oxidációja a domináns folyamatok (4. ábra). Ezek mellett, másodlagos folyamatként lép fel a halogénatomok hidroxilcsoportra cserélődése, illetve az aromás gyűrű meghidroxileződése.



4. ábra

A karbamidszármazékok fotobomlásának általános sémája



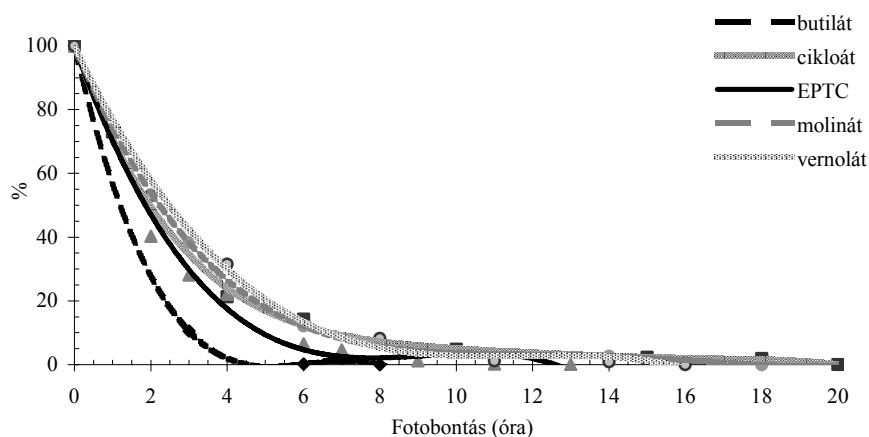
A metabenzthiazuron gyakorlatilag két főtermékre, az N,N'-dimetil-karbamidra és az N-metil-karbamidra bomlik. A kloroxuron teljesen elbontott elegyében három főterméknek nevezhető komponens azonosítható: az N,N-dimetil-karbamid, az N,N'-dimetil-karbamid, és az N-metil-karbamid.

A fenuron bomlása során is három domináns termék képződik: az N,N'-dimetil-karbamid, az N-metil-karbamid, valamint a fenuron aromás gyűrűjének meghidroxileződésével keletkező N-(2-hidroxi-fenil)-N',N'-dimetil-karbamid. A másik két N,N-dimetil-karbamid-származék vegyülettől eltérően, a fenuron teljesen elbontott elegyében az N,N-dimetil-karbamid aránya csak igen kicsi: 3,5 %. A diuron bomlása során is az N,N'-dimetil-karbamid keletkezett a leg-

5. táblázat

A karbamidszármazékok fontosabb bomlástermékeinek arányai a teljesen elbontott elegyben

(1) Szerkezet száma (4. ábra)	(2) diuron	(3) fenuron	(4) kloroxuron	(5) metabenzthiazuron
1.	38,9 %	32,5 %	21,3 %	62,3 %
2.	20,3 %	17,8 %	11,5 %	29,2 %
3.	26,8 %	-	50,2 %	-
4.	-	17,8 %	-	-
5.	2,9 %	4,3 %	-	6,5 %
6.	1,9 %	8,9 %	-	-
a) Azonosítatlan szerkezetű	9,2 %	18,7 %	17,0 %	2,0 %



5. ábra

A tiolkarbamátok fotobomlásának időbeli lefutása

nagyobb mennyiségben, és ez esetben is keletkezett az N-metil-karbamid és az N,N-dimetil-karbamid is. A karbamidszármazékok fontosabb bomlástermékeinek arányai a teljesen elbontott elegyben az 5. táblázatban láthatók.

A tiolkarbamátok bomlási sorrendje a következő volt: butilát – EPTC – vernolát – molinát – cikloát (5. ábra). Az öt tanulmányozott tiolkarbamát bomlási képe nagyon hasonló volt, ez a csoport mutatta a legegyszerűbb bomlási tulajdonságokat. A bomlás mindig nagy sebességgel indult, és közel állandó volt, míg a vegyület kb. 80 %-a el nem bomlott. Ez után a pont után a bomlás sebessége jelentősen lecsökkent, a cikloát, az EPTC és a molinát esetében kevesebb, mint egytizedére, a butilát és a vernolát esetében ennél kisebb mértékben. A

6. táblázat  
A vizsgált tiolkarbamátok bomlási egyenletei

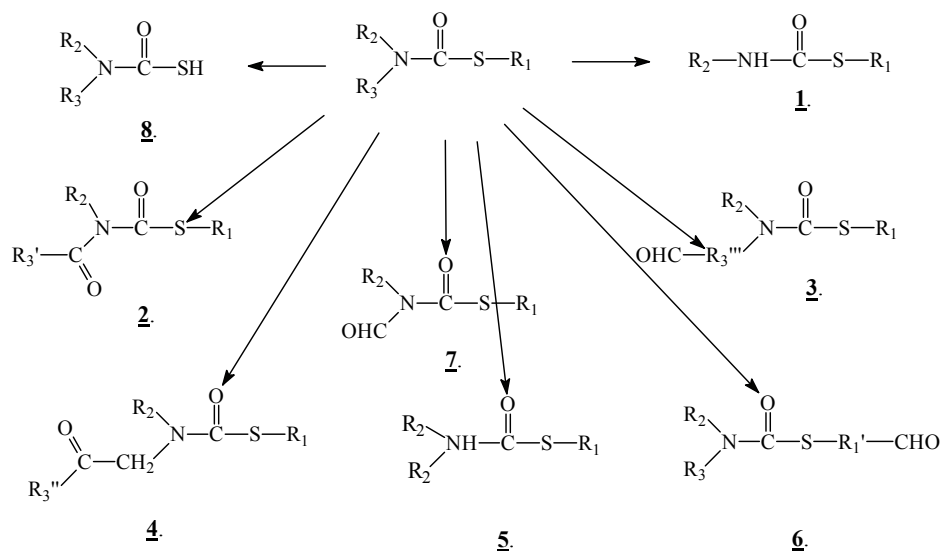
(1) Vegyület	$y = a \cdot x^2 + b \cdot x + c$			$R^2$
	a	b	c	
a) butilát	-0,4667	8,6000	-51,433	1,000
b) cikloát	-0,0516	2,0406	-25,295	0,987
c) EPTC	-0,1353	3,7196	-33,332	0,989
d) molinát	-0,0560	2,1267	-25,709	0,999
e) vernolát	-0,0609	2,1512	-25,140	0,995

lecsökkent sebességek szintén közel állandóak voltak. Mindegyik vegyület esetében egy harmadfokú összefüggéssel lehetett közelíteni a bomlás teljes lefutását, amelyek egyenletei a 6. táblázatban láthatók.

A tiolkarbamátok esetében a leggyakrabban a nitrogénhez kapcsolódó alkilcsoporton következik be  $\alpha$ - és  $\beta$ -helyzetben oxidáció. A bomlástermékek között legtöbb esetben az oldalláncban oxidált N-formil és dezalkilezett termék volt azonosítható (6. ábra). A tiolkarbamátok esetében – a triazinoktól és a karbamidszármazékoktól eltérően – nem lehetett egy egyértelműen domináns bomlásterméket kijelölni, a bomlás eredménye „elaprózódottabb” termékskála volt, a vegyületek több, hasonló arányú metabolitra bomlottak, és jelentősen magasabb volt a kis mennyiségük miatt azonosíthatatlan szerkezetű bomlástermékek összaránya is (7. táblázat).

A cikloát két fő bomlástermékre bomlott, S-etil-N-(2-oxo-ciklohexil)-N-etil-tiolkarbamátra és S-etil-N-(3-oxo-ciklohexil)-N-etil-tiolkarbamátra, amelyek kb. 2:3–4 arányban voltak jelen a teljesen elbontott elegyben. A molinát szintén két fő bomlástermékkel rendelkezik: S-etil-N,N-(1-oxo-hexametilén)-tiolkarbamát és S-etil-N,N-(2-oxo-hexametilén)-tiolkarbamát a cikloátéhoz hasonló arányban.

A vernolát három fontosabbnak nevezhető bomlástermékre bomlott: S-propil-N-(1-oxo-propil)-N-propil-tiolkarbamátra, S-propil-N-propil-tiolkarbamátra és S-propil-N-(2-oxo-propil)-N-propil-tiolkarbamátra, amelyek körülbelül



6. ábra

A tiolkarbamátok fotobomlásának általános sémája

7. táblázat

A tiolkarbamátok fontosabb bomlástermékeinek arányai a teljesen elbontott elegyben

(1) Szerkezet száma (6. ábra)	(2) butilát	(3) cikloát	(4) EPTC	(5) molinát	(6) veranolát
1.	17,0 %	2,3 %	14,9 %	-	19,0 %
2.	40,5 %	-	9,4 %	28,3 %	23,3 %
3.	13,4 %	16,0 %	18,2 %	-	4,3 %
4.	-	24,5 %	17,3 %	18,9 %	14,7 %
5.	-	8,2 %	-	-	-
6.	-	7,8 %	4,7 %	12,7 %	3,1 %
7.	-	9,6 %	7,6 %	-	-
8.	1,3 %	7,0 %	5,6 %	12,2 %	3,3 %
a) Azonosítatlan szerkezetű	27,8 %	24,6 %	22,3 %	27,9 %	32,3 %

azonos arányban voltak jelen a teljesen elbontott elegyben, de egyikük mennyisége sem érte el a 25 %-ot. A butilát két fő bomlástermékkel rendelkezik: S-etil-N-(1-oxo-izobutil)-N-izobutil-tiolkarbamát, ami 2,2-szer nagyobb mennyiségben jelentkezik, mint a S-etil-N-izobutil-tiolkarbamát. Az EPTC három fő bomlástermékre bomlott: S-etil-N-propil-tiolkarbamátra, S-etil-N-propil-N-(2-oxo-propil)-tiolkarbamátra és S-etil-N-propil-N-(3-oxo-propil)-tiolkarbamátra közel azonos mennyiségben, de egyik termék mennyisége sem haladta meg a 20 %-ot. A tiolkarbamátok fontosabb bomlástermékeinek arányai a teljesen elbontott elegyben a 7. táblázatban láthatók.

### Az eredmények megvitatása

A bomlástermékek szerkezete alapján megállapítható, hogy gyökös folyamatok fontos szerepet játszanak a vizsgált herbicidek fotobomlásában. Ezért a gyökcsapdaként működő vegyületek jelenléte – különösen nagy mennyiségben – jelentősen megnövelheti ezen xenobiotikumok tartózkodási idejét a környezetben. A kísérletek azt mutatták, hogy a vizsgált herbicidek túlnyomórészt a természetben is előforduló, alacsony ökotoxicitású metabolitokra bomlottak. Az esetlegesen előforduló mérgező, karcinogén, vagy más módon veszélyes bomlástermékek mennyisége elenyésző volt, vagy stabilitásuk nem elég nagy ahhoz, hogy hosszabb időn át megmaradjanak a reakcióelegyen.

Az összehasonlító kísérletek adataiból következtetéseket vonhatunk le az egyes herbicidek egymáshoz viszonyított bomlási sebességeiről, mivel feltételezhető, hogy az egyes folyamatok sebességeinek aránya nem változik jelentősen természetes körülmények között sem. Így ha lehetőség van több, mezőgazdasági szempontból hasonló értékű hatóanyag közül választani, mód nyílik környezetvédelmi szempontok figyelembevételére is azzal, hogy az alacsonyabb perzisztenciájú szert választjuk (például a triazinok közül a terbutrin, a karbamidszármazékok közül a metabenzthiazuron, és a szélesebb körben használható kloroxuron, a tiolkarbamátok közül pedig a cikloát használata lehetne ilyen szempontból privilegizált).

### Összefoglalás

Összehasonlító vizsgálatokat végeztünk 13 gyomirtó szer hatóanyagán azok fotobomlási folyamatainak tanulmányozására. Mivel a spontán alapfolyamatok megfigyelése volt a célunk, nem használtunk adalékanyagokat. Bár a természetben a növényvédő szerek számtalan, a bomlásukat befolyásoló anyaggal találkoznak, a kutatás e fázisában ezeknek a hatásoknak a vizsgálata nem volt célunk. A vizsgálatok alapján felvázoltuk az egyes hatóanyagok bomlási sémáját és a bomlás időbeli lefutását. Megállapítottuk, hogy valamennyi vizsgált vegyület jól mérhető fotoaktivitást mutatott vizsgálati körülményeink között, valamint hogy a legtöbb vegyület bomlásterméke kevésbé környezetidegen, mint az eredeti vegyület volt.

Nem hagyhatjuk azonban figyelmen kívül, hogy természetes körülmények között a talajban számos egyéb folyamat is lejátszódik, a vizsgált vegyületek – elsősorban bázikus jellegű – nitrogénatomján a mikrobiális folyamatok hatására N-oxidáció is bekövetkezhet. Ez egyrészt közvetlenül nitrozovegyületek kialakulásához vezethet, amelyek már magukban is igen toxikusak és karcinogének. A talajban előforduló nitrit- és különösen a nagy mennyiségű nitrátionokkal ezek a nitrozovegyületek tovább is reagálhatnak, és ez a folyamat a fokozottan agresszív karcinogén N-nitrozaminok keletkezéséhez vezethet. Mivel ezek a folyamatok talajtípus függőek, további vizsgálatuk elengedhetetlen.

**Kulcsszavak:** gyomirtó szerek, fotobomlás, környezetvédelmi analitika, GC-MS

### Irodalom

- BERRADA, H., FONT, G. & MOLTÓ, J. C., 2001. Influence of the Solvent on the Gas Chromatographic Behaviour of Urea Herbicides. *Chromatographia*. 54.
- FAURE, V., MACHADO, F. & BOULE, P., 1996. Influence of medium on the photochemical transformation of haloaromatic pesticides. In: COST Seminar on Pesticides in Soil and the Environment.. Stratford-upon-Avon. UK.
- MANSOUR, M. (Ed.), 1993. Fate and Prediction of Environmental Chemicals in Soils, Plants and Aquatic Systems. Lewis Publishers, Boca Raton–Ann Arbor–London–Tokyo.
- PAPE, B. E. & ZABIK, M. J., 1972a. Photochemistry of bioactive compounds. Solution-phase photochemistry of asymmetric triazin-5-(4H)-ones. *J. Agric. Food. Chem.* **20**. 72–75.
- PAPE, B. E. & ZABIK, M. J., 1972b. Photochemistry of bioactive compounds. Solution-phase photochemistry of symmetric triazines. *J. Agric. Food. Chem.* **20**. 316–320.
- STREK, H. J., 1998a. Fate of chlorsulfuron in the environment. 1. Laboratory evaluations. *Pestic. Sci.* **53**. 29–51.
- STREK, H. J., 1998b. Fate of chlorsulfuron in the environment. 2. Field evaluations. *Pestic. Sci.* **53**. 52–71.

*Érkezett: 2002. július 15.*

## Gas Chromatographic – Mass Spectrometric Study of the Photo-degradation of Some Nitrogen-containing Herbicides

K. LÁNYI and Z. DINYA

Faculty of Agricultural Water and Environmental Management, Tessedik Sámuel College, Szarvas, and Department of Organic Chemistry, University of Debrecen, Debrecen (Hungary)

### Summary

The photodegradation features of 13 N-containing herbicides (atrazine, cyanazine, terbuthylazine, terbutryn, diuron, phenuron, chloroxuron, methabenzthiazuron, buthylate, cycloate, EPTC, molinate, vernolate) were examined. The compounds were completely degraded using a high pressure mercury vapour lamp, and the degradation process was followed by consecutive gas chromatographic measurements. The structure of the degradation products was determined by gas chromatographic–mass spectrometric measurements. All the compounds studied had measurable photochemical activity, although the actual and average degradation rates varied significantly (Figs. 1, 3 and 5). The most significant processes in the photodegradation of triazines are the partial or complete loss of side-chains, or rather the substitution of the heteroatom-containing side-chain to a hydroxyl group (Fig. 2). The loss and oxidation of the alkyl chains are also the dominant processes during the degradation of ureas (Fig. 4), while the substitution of a halogen atom to a hydroxyl group and the hydroxylation of the aromatic ring are the secondary processes. In the case of thiolcarbamates, the most frequent processes are the  $\alpha$ - and  $\beta$ -oxidation of alkyl groups connected to the nitrogen atom. In most cases, the N-formyl and N-dealkylated products were identified in the degradation mixture (Fig. 6).

*Table 1.* Structure of the studied triazines.

*Table 2.* Structure of the studied ureas.

*Table 3.* Structure of the studied thiolcarbamates.

*Table 4.* Ratios of major decomposition products of triazines in the fully decomposed mixture. (1) No. of structure (Fig. 2) a) Compounds with unidentified structure. (2) Atrazine. (3) Cyanazine. (4) Terbuthylazine. (5) Terbutryn.

*Table 5.* Ratios of major decomposition products of carbamide derivatives in the fully decomposed mixture. (1) No. of structure (Fig. 4) a) Compounds with unidentified structure. (2) Diuron. (3) Phenuron. (4) Chloroxuron. (5) Methabenzthiazuron.

*Table 6.* Decomposition equations of the thiolcarbamates examined. (1) Compound. a) buthylate, b) cycloate, c) EPTC, d) molinate, e) vernolate

*Table 7.* Ratios of major decomposition products of thiolcarbamates in the fully decomposed mixture. (1) No. of structure (Fig. 6) a) Compounds with unidentified structure. (2) Buthylate. (3) Cycloate. (4) EPTC. (5) Molinate. (6) Vernolate.

*Figs. 1., 3. and 5.:* Time-course of the degradation of the studied triazines (Fig. 1), ureas (Fig. 3) and thiolcarbamates (Fig. 5).

*Figs. 2., 4. and 6.:* General degradation pathway of the studied triazines (Fig. 2), ureas (Fig. 4) and thiolcarbamates (Fig. 6).