

## A „D” szekció előadásai

### Nyitott kérdések a talajba jutó peszticidek lebomlásában

JOSEPOVITS GYULA

Növényvédelmi Kutató Intézet, Budapest

A peszticidek használatából eredő környezeti problémákat többnyire az okozza, hogy hosszabb ideig maradnak meg a környezetben, mint ameddig az kívánatos volna. Mivel a következő évtizedekben még biztosan szükségünk lesz peszticidek használatára, fontos megismernünk, hogyan válnak hatástalanná az alkalmazási és környezeti tényezőktől függően.

Alapvetően fontos annak megismerése, hogy milyen hatóanyagok bomlanak le viszonylag gyorsan a talajban, és hogy függ a degradáció a talajba vitt peszticid mennyiségétől. Az ebben szerepet játszó tényezők kapcsolódását az 1. ábra szemlélteti vázlatosan.

A talajba került szilárd (vagy folyékony) hatóanyag (S) fokozatosan egyensúlyba jut ugyanezen vegyületnek a talajoldatban oldott (O) és gőz halmazállapotú (G) formájával, amelyek ezenkívül egymással és a talajrészecskéken adszorbeált anyagmennyiséggel (A) is egyensúlyban vannak. Az egyes fázisokban levő hatóanyagoknak eltérő a hozzáférhetősége a különböző behatásokkal szemben. A kémiai folyamatok a talajoldatban mennek végbe, és ezen keresztül tudnak elsősorban hozzájutni a mikroorganizmusok is a vegyülethez. A mikrobiológiai lebomlás azonban nemcsak a sejten belüli folyamatokból áll, hanem extracelluláris enzimek is metabolizálhatják a peszticideket. Utóbbiak a vegyület adszorbeált formájával is érintkezhetnek. Ugyanitt kémiai katalízis is végbemehet, akár éppen az adszorbens részvételével. A fotokémiai (és fotokatalitikus) folyamatok a talajfelszínen adszorbeált és az ott levő szilárd vagy göznmű fázisban mennek végbe.

Valamely hatóanyag megoszlása a fázisok között annak fizikai tulajdonságain múlik. Az 1. táblázat BURKHARD és GUTH [3] adatai alapján mutatja be az összefüggést ezekkel a tulajdonságokkal néhány ismert peszticid példáján. Az első számoszlop a vegyületek gőztenzióját, a második a vízdoldhatóságot, a harmadik az adszorpció egyensúlyi állandókat tartalmazza. Az utolsó oszlop tünteti fel a peszticid domináns előfordulási alakját a talajban, ami az előzőkből következik. Könnyen belátható, hogy pl. a DDT nagyfokú perzisztenciája nemcsak a kémiai stabilitáson múlik, hanem azon is, hogy a degradációs behatások számára kevésbé hozzáférhető szilárd és adszorbeált formában fordul elő legnagyobb mennyiségben. A monuron viszont — meglehetősen kémiai stabilitása ellenére — nem tartozik a kifejezetten perzisztens anyagok közé, mert túlnyomórészt a talajoldatban található.

Ezekhez a tényezőkhöz társulnak azután a degradáció kémiai feltételei, a molekula reakcióképessége kémiai, enzimatis stb. behatásokkal szemben, amivel a legtöbb összefoglaló közlemény foglalkozik (lásd többek között [1, 4, 5, 7, 8]).

Az 1. ábra alapján érthető, hogy a degradációnak a koncentrációtól való függése sem olyan egyértelmű, ahogyan azt a klasszikus munkák feltételezték. A tisztán kémiai átalakulások

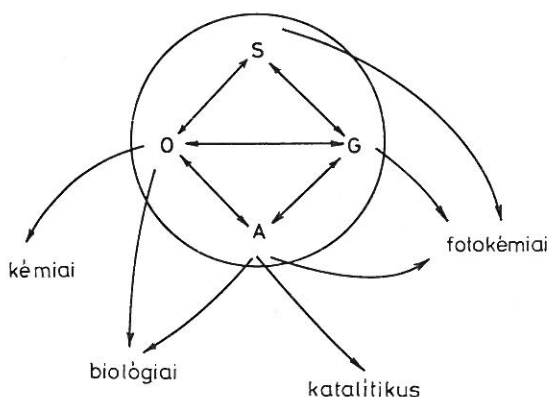
egy része (pl. a hidrolízis) ugyan valóban közelítőleg elsőrendű reakciókinetika szerint folyik le, és így a lebomlás felezési idővel jellemezhető, sebessége pedig a koncentrációval arányos, ahogyan azt a 2. ábra a) függvénye kifejezi. Az extracelluláris enzimektől függő folyamatok azonban a b) görbével jellemezhetők, az élő sejtekhez kötött metabolizmus koncentrációfüggése pedig a c) görbéhez hasonló lefutású. A lebontó szervezetre toxikus koncentrációban nyilvánvalóan minden anyag perzisztenssé válik, de esetleg már szubletális adagok is csökkenthetik a szervezetek degradatív enzim termelését. Az ilyen hatást előidéző kritikus koncentráció, illetve a talajok degradációs kapacitása tehát gyakorlatilag fontos jellemző.

### 1. táblázat

Néhány peszticid fizikai tulajdonságai és a talajban való előfordulási formája (a betűjelek az 1. ábra jelöléseire utalnak)

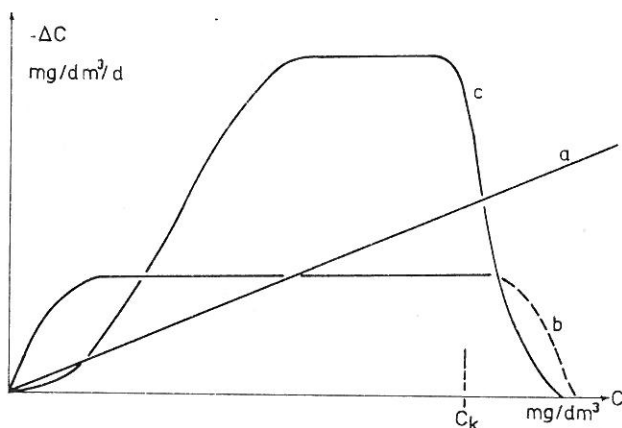
Peszticid	p (Pa)	C <sub>v</sub> (mg/l)	K <sub>d</sub>	Előfordulási forma
monuron	$6,7 \times 10^{-5}$	230	1,7	O
paration	$5,1 \times 10^{-3}$	20	209	A, (G, O)
lindán	$4,3 \times 10^{-3}$	10	27	G, A, O
DDT	$2,5 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-3}$	4860	S, A

A lebomlási viszonyokat még bonyolultabbá teszi, hogy a gyakorlatban sohasem egyetlen peszticid szennyezi a talajt, hanem az egyidejű vagy előző kezelésekből visszamaradó anyagok együttese. Több kutatócsoport is foglalkozik azzal a kérdéssel, hogyan befolyásolják más növényvédőszeresek, esetleg műtrágyák valamely peszticid lebomlását. A legtöbb szempont-ra talán FERRIS és LICHTENSTEIN [6] munkája terjed ki ezzel kapcsolatban. A 3. ábra az ebből levonható következtetéseket szemlélteti. A paration lebontásában az aerob talajbaktériumoké a döntő szerep, de részt vesznek benne egyes gombák is, azonkívül a kémiai és fotokémiai átalakulás sem elhanyagolható. A bomlás egyik típusa — hidrolízist követő oxidációs lépéseken keresztül — teljes degradációhoz vezet, a másik típusnál redukció útján viszonylag stabilabb



1. ábra

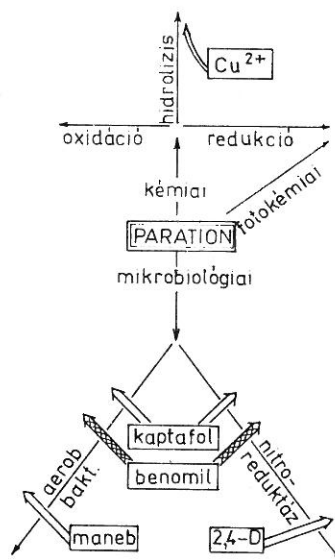
A talajba jutó peszticid megjelenési formái és lebomlási lehetőségei. S: az alkalmazási formában jelenlevő szilárd (vagy folyékony) fázis; O: vizes oldat a talaj-oldatban; G: gőzfázisban; A: a talajrészecskéken adszorbeált állapot



2. ábra

A talajban végbemenő lebomlás sebességének függése a koncentrációtól. Vízszintes tengely: a peszticid koncentrációja a talajban. Függőleges tengely: a bomlás sebessége. a) kémiai hidrolízis; b) extracelluláris enzimreakció; c) mikrobiológiai degradáció;  $C_k$ : „kritikus koncentráció”

intermedierek keletkeznek. A fungicidok (kaptafol, benomil, maneb) antibakteriális hatásuk mértékében gátolják a mikroorganizmusok aktivitását. Egyes herbicidek (pl. 2,4-D) a nitro-reduktáz aktivitással rendelkező mikroorganizmusokat gátolják. Ezek a hatások a paration lebomlásának nemcsak a sebességét, hanem az irányát is módosítják.  $Cu^{2+}$ -ionok jelenléte a kémiai bomlási utak egyensúlyát tolja el a hidrolízis irányában. Paration vagy p-nitrofenol előkezelés hatására felszaporodnak azok a baktériumok, amelyek a parationt C-forrásként hasznosítani tudják, és ezáltal a degradáció felgyorsul. A műtrágyák közül az ammónium-szulfát jelentősen gátolja a paration bomlását, az ammónium-nitrát csak nagyobb koncentrációban.



3. ábra

A paration lebomlásában szerepet játszó tényezők

Részleteiben vizsgálták az acil-anilidek (pl. propanil) degradációját is, ami főként az acil-amidáz enzimek hatására megy végbe [2]. A talaj-mikroorganizmusok közül pl. a *Pseudomonas* és *Fusarium* fajok rendelkeznek ilyen aktivitással. Ennek a folyamatnak karbarillal és egyes foszfát-inszekticidekkel (pl. parationnal) való gátlása arra példa, amikor a jelenlevő egyéb peszticidek nem a bontó mikroorganizmusokat, hanem az enzimek aktivitását befolyásolják.

Egyúttal azonban ez az átalakulás azt is mutatja, hogy egy peszticid viszonylag gyors átalakulása nem jelenti mindig a környezetszennyezés megszűnését, mert pl. az acil-amidázok hatására keletkező klóranilinek a talajrészecskékhez adszorbeálódva évekig megmaradhatnak.

A peszticidek lebomlását a szerforma is befolyásolja. Megfigyelték például, hogy a karbaril bomlási idejét a granulált szerforma kb. háromszorosára növelte a porozószeréhez képest. Másrészt viszont erősen mikrobicid hatású peszticid esetében a késleltetett hatású szerforma a kritikus koncentráció alatt tarthatja a hatóanyag aktuális koncentrációját a talajban, és így biztosíthatja a folyamatos degradációt.

A peszticidek egy részének lebomlásában jelentős szerepet játszanak szulfhidrilvegyületekkel (cisztein, glutation, merkaptánok) végbemenő reakciók. Az erősen adszorbeálódó, rosszul oldódó hatóanyagok lebomlásában a fotokémiai bomlás is jelentős. Ezt fotokatalitikus hatású anyagok jelenléte gyorsíthatja.

Az említett tényezők ismerete mindenképpen hozzásegít ahhoz, hogy a talaj peszticid-szennyezésének csökkenéséhez legalább passzív alkalmazkodással járjunk hozzá: a talaj degradációs kapacitásának megfelelően terheljük azt peszticidekkel, más hatóanyagokkal vagy műtrágyákkal való kombinált, ill. egymásutáni alkalmazás során kerüljük a lebontást gátló kölcsönhatásokat stb. Nyitott kérdés még, hogy mennyire fogjuk tudni ezeket az ismereteket a dekontamináció aktív befolyásolására is felhasználni. A talaj mikropopulációja összetételének kémiai úton történő szabályozása, a degradációért felelős enzimek indukciója, fotokatalizátorok mint segédanyagok alkalmazása egyelőre csak elvi lehetőségek. Közlebbi elérhető célnak látszik a szerformáknak a talaj kedvező dekontaminációját célzó megválasztása. A közeljövő kutatómunkáján múlik, hogy az elvi lehetőségekből mi valósulhat meg a gyakorlatban.

### Irodalom

- [1] ALEXANDER, M.: Biodegradation of chemicals of environmental concern. *Science*. **211**. 132—138. 1981.
- [2] BLAKE, J. & KAUFMAN, D. D.: Characterization of acylanilide-hydrolyzing enzyme(s) from *Fusarium oxysporum* Schlecht. *Pesticide Biochem. Physiol.* **5**. 305—313. 1975.
- [3] BURKHARD, N. & GUTH, J. A.: Rate of volatilisation of pesticides from soil surfaces; comparison of calculated results with those determined in a laboratory model system. *Pestic. Sci.* **12**. 37—44. 1981.
- [4] BURNS, R. G. & EDWARDS, J. A.: Pesticide breakdown by soil enzymes. *Pestic. Sci.* **11**. 506—512. 1980.
- [5] DAGLEY, S.: A biochemical approach to some problems of environmental pollution. In: *Essays in biochemistry*. (Eds. CAMPBELL, P. N. & ALDRIDGE, W. N.) **11**. Acad. Press. London. 81—138. 1975.
- [6] FERRIS, I. G. & LICHTENSTEIN, E. P.: Interactions between agricultural chemicals and soil microflora and their effects on the degradation of (<sup>14</sup>C)-parathion in cranberry soil. *Agric. and Food*. **28**. 1011—1019. 1980.
- [7] GARRAWAY, J. L.: Non-biological and fungal transformations of fungicides. *Pestic. Sci.* **3**. 449—455. 1972.
- [8] WILKINSON, C. F.: *Insecticide biochemistry and physiology*. Plenum Press. New York—London. 1976.