

WPŁYW WYBRANYCH ADIUWANTÓW W MIESZANINIE Z HERBICYDEM ASPEKT 500 SC NA ZMIANY STĘŻENIA ZWIĄZKÓW AZOTU I FOSFORANÓW W WODACH NATURALNYCH

Małgorzata Włodarczyk, Małgorzata Gałczyńska, Jerzy Wybieralski

Katedra Chemii Ogólnej, Akademia Rolnicza w Szczecinie

Wstęp

Głównymi drogami przedostawania się pestycydów do wód są: spływ powierzchniowy, bezpośredni opad na powierzchnię wody przy spryskiwaniu pól i lasów, ścieki z mycia urządzeń służących do opryskiwania oraz bezpośrednie ich użycie do zwalczania roślin wodnych i owadów [RÓŻAŃSKI 1998]. Przemiany, jakim ulegają środki ochrony roślin w środowisku wodnym zależą od rodzaju pestycydu, zastosowanej dawki, także obecności adiuwantów oraz właściwości fizykochemicznych i biologicznych wód [SADOWSKI 1996; WYBIERALSKI i in. 2003].

Wpływ negatywnego oddziaływania substancji chemicznych na środowisko pociąga za sobą konieczność ograniczenia stosowania środków ochrony roślin i minimalizacji ich negatywnego wpływu [WARE 1990; BIZIUK i in. 2001]. Jednym ze sposobów zmniejszania dawek pestycydów jest ich łączne stosowanie z adiuwantami [PRACZYK, ADAMCZEWSKI 1996]. Substancje te z uwagi na możliwość przedostania się do zbiorników wodnych mogą doprowadzić do zakłócenia równowagi biologicznej tych ekosystemów.

W związku z tym podjęto wstępne badania laboratoryjne zmian stężeń związków azotu i fosforanów w wodach naturalnych w wyniku zastosowania mieszaniny herbicydu z adiuwantami.

Materiały i metody

Badania prowadzono z wykorzystaniem wody destylowanej i trzech wód pobranych ze śródpolnych oczek wodnych na terenie gminy Pyrzyce w miejscowościach Ryszewko i Zabów. Wybrane wskaźniki fizykochemiczne wód naturalnych przedstawiono w tabeli 1.

Pierwsze oczko zlokalizowane było na skraju wsi Ryszewko i poddane presji położonych obok budynków mieszkalnych. Drugie oczko, znajdowało się w zagłębieniu terenowym otoczonym polem uprawnym z pszenicą. Trzecie oczko oddalone od drugiego o 1 km, sąsiadowało z uprawą buraka cukrowego i zabudowaniami inwentarzowymi byłego PGR-u w Żabowie.

Tabela 1; Table 1

Wybrane wskaźniki fizykochemiczne wód powierzchniowych
Selected physico-chemical properties of surface waters

Wskaźnik Indicator	Jednostka Unit	Wartości; Values		
		woda 1 water 1	woda 2 water 2	woda 3 water 3
Miejsce pobrania; Location of sampling	–	Ryszewko	Zabów	Zabów
Barwa; Colour	mg Pt·dm ⁻³	16,80	205,33	393,67
Mętność; Turbidity	mg SiO ₂ ·dm ⁻³	86,0	75,3	86,3
Odczyn (pH)	–	8,09	7,84	8,17
Twardość ogólna; Total hardness	mval·dm ⁻³	12,84	7,02	4,64
Azot amonowy; Ammonia nitrogen	mg·dm ⁻³	0,10	22,32	1,30
Azot azotanowy(III); Nitrate(III) nitrogen	mg·dm ⁻³	< 0,006	< 0,006	< 0,006
Azot azotanowy(V); Nitrate(V) nitrogen	mg·dm ⁻³	0,94	0,09	0,11
Fosforany; Phosphates	mg·dm ⁻³	0,20	3,87	159,00

W doświadczeniu wykorzystano preparat Aspect 500 SC należący do środków chwastobójczych sporządzonych w formie koncentratu stężonej zawiesiny do rozcieńczania wodą, zawierający dwie różne pod względem chemicznym substancje aktywne atrazynę (300 g·dm⁻³) i flufenacet (200 g·dm⁻³) oraz trzy adiuwanty różniące się składem i formą użytkową: Adpros 85 SL, Olejan 85 EC oraz Break-Thru S 240. Badania zmian stężenia związków azotu i fosforanów, w wyniku zastosowania pestycydu Aspect 500 SC w mieszaninie z adiuwantami przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych. Wodne roztwory zawierały 10 mg·dm⁻³ substancji aktywnych, w tym 6,0 mg·dm⁻³ atrazyny i 4,0 mg·dm⁻³ flufenacetu. W zależności od założeń eksperymentu adiuwanty użyto w pięćdziesięciokrotnie zmniejszonej dawce polowej Adpros 85 SL i Olejan 85 EC, w stężeniu 0,04% objętościowych (v/v), Break-Thru S 240, w stężeniu 0,002% objętościowych (v/v). Wszystkie próbki przechowywano w szczelnie zamkniętych kolbach, w klimatyzowanym pomieszczeniu z dostępem światła, w stałej temperaturze 20±1°C. Pomiar stężenia związków azotu i fosforanów wykonano w dniu rozpoczęcia doświadczenia i po 160 dniach. Założenia eksperymentu i rodzaj próby przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2; Table 2

Założenia eksperymentu
Specification of the experiment

Symbol Symbol	Rodzaj próby Type of sample	Symbol Symbol	Rodzaj próby Type of sample
K 0	kontrolna – pomiar w 0 dniu control – measurement on 0 day	K II (160)	Aspect 500 SC + Break-Thru S 240
K 0 (160)	kontrolna – pomiar w 160 dniu control – measurement on 160 day	K III (160)	Aspect 500 SC + Adpros 85 SL
K I (160)	Aspect 500 SC	K IV (160)	Aspect 500 SC + Olejan 85 EC

Oznaczenia wybranych wskaźników fizykochemicznych wykonano zgodnie z metodami opisanymi przez HERMANOWICZA i in. [1999]. Barwę oznaczono meto-

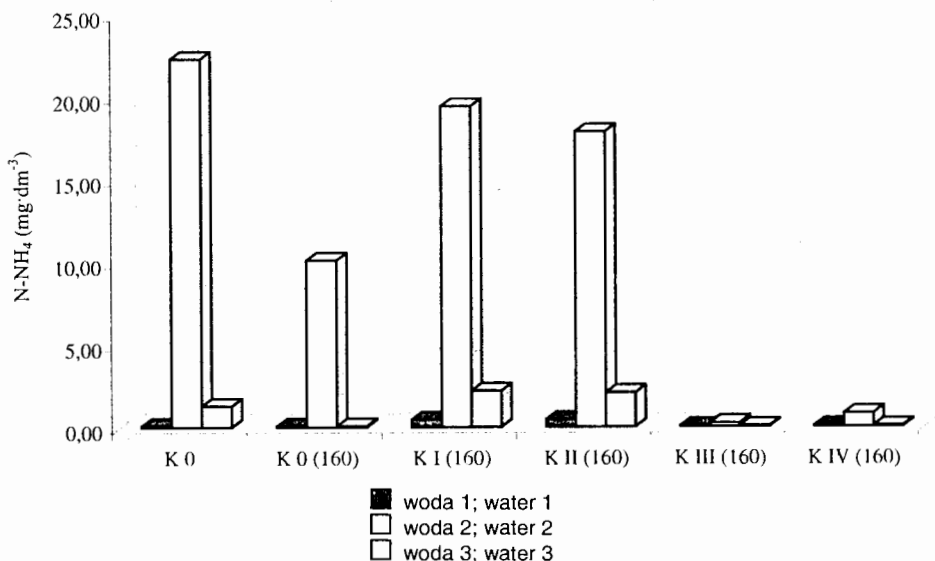
dą fotometryczną, na podstawie wzorców opartych na chloroplatynianie potasu. Pomiar mętności wykonano metodą fotometryczną w oparciu o skalę wzorców wewnętrznych z SiO_2 przy długości fali 480 nm. Odczyn wód (pH) oznaczono metodą potencjometryczną za pomocą mikrokomputera pH/jonmeter typu C1-316 firmy Emeltron. Twardość ogólną wyznaczono metodą wersenianową.

Oznaczenia zawartości związków azotu amonowego, azotu azotanowego(III) i (V) oraz fosforanów wykonano metodami kolorymetrycznymi przy użyciu fotometru LF 205 i odczynników chemicznych firmy Riedel-de-Haën. Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech seriach powtórzeniowych. Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej.

Wyniki i dyskusja

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów odnotowano zmiany zawartości związków N i P w próbach K0 i K0(160) bez dodatków ksenobiotyków (rys. 1–3). Stężenie azotu amonowego w 160 dniu doświadczenia zmalało natomiast stężenie azotu azotanowego(V) wzrosło we wszystkich badanych wodach (kilkunastokrotnie w wodzie nr 3). W związku z tym, że zmierzona wartość stężenia azotu azotanowego(III) w wodach w 0 dniu doświadczenia była poniżej zakresu pomiarowego zastosowanej metody analitycznej, w dalszych badaniach nie oznaczano tego wskaźnika chemicznego. Stężenie fosforanów w 0 i 160 dniu nie zmieniło się istotnie.

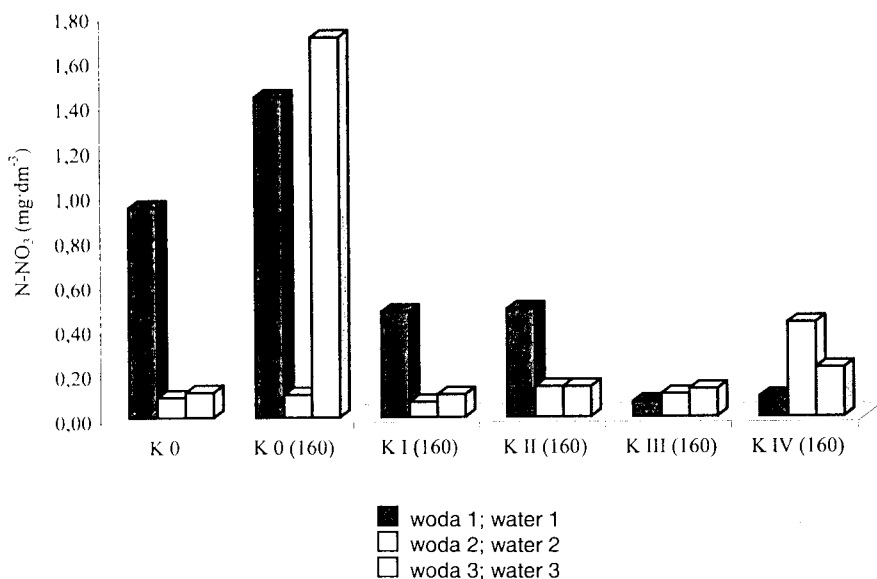
W wodzie destylowanej, ze względu na zastosowane metody pomiarów kolorymetrycznych, nie odnotowano wpływu dodatku agrochemikaliów na zmiany zawartości związków N i P, za wyjątkiem próby z Olejanem 85 EC, gdzie po zakończeniu doświadczenia wykryto jony PO_4^{3-} .



Rys. 1. Zmiany stężeń azotu amonowego w wodach
Fig. 1. Changes of ammonia nitrogen concentration in waters

Należy podkreślić, że zaobserwowane zmiany badanych wskaźników chemicznych wód naturalnych mogą być efektem zachodzących jednocześnie procesów przemian związków azotu w wodach jak również procesów degradacji substancji aktywnych wchodzących w skład preparatu Aspect 500 SC (atrazyna, flufenacet) i rozkładu zastosowanych adiuwantów [RÓŻAŃSKI 1998].

Wszystkie porównania stężeń związków azotu i fosforanów w wodach naturalnych odniesiono do próby (K 0). Analizując badane rodzaje prób można wyodrębnić dwie grupy, w których zmiany stężeń analizowanych wskaźników chemicznych wykazują zbliżone tendencje. Do pierwszej grupy zaliczono próby: K I (160) i K II (160). W obrębie tej grupy stężenie azotu amonowego dla wody 1 i 3 wzrosło, natomiast w wodzie nr 2 nie zmieniło się (rys. 1). Zaobserwowano istotny zmniejszenie stężenia azotu azotanowego (V) w wodzie nr 1. W pozostałych wodach (2 i 3) stężenie nie zmieniło się istotnie (rys. 2).



Rys. 2. Zmiany stężeń azotu azotanowego(V) w wodach
Fig. 2. Changes of nitrate(V) nitrogen concentrations in waters

Stężenie fosforanów zmniejszyło się we wszystkich wodach dla próby K I (160) natomiast dla próby K II (160) tylko w wodzie nr 1 i 3. W wodzie nr 2 w próbie K II (160) zmiany były nieistotne (rys. 3). Podobieństwa zachodzących zmian w stężeniach związków N i P w próbach K I (160) i K II (160) najprawdopodobniej związane są z niewielkim dodatkiem (0,02% v/v) surfaktantu Break-Thru S 240 do preparatu Aspect 500 SC w próbie K II (160).

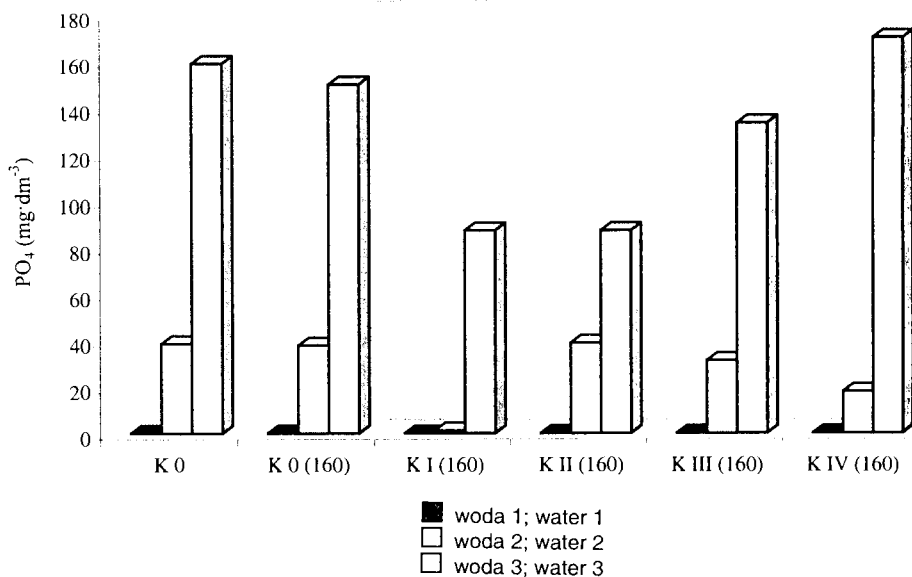
Rodzaje prób, w których zastosowano adiuwanty olejowe Adpros 85 SL i Olejan 85 EC (K III (160) i K IV (160)) stanowią drugą grupę, gdzie również zaobserwowano podobne tendencje w zmianach stężeń badanych wskaźników chemicznych. Stężenie azotu amonowego zmalało we wszystkich badanych wodach. W wodzie nr 2 spadek ten wyniósł od 98,9% (K III (160)) do 96,3% (K IV

(160)), a w pozostałych wodach stężenie osiągnęło poziom niższy od zakresu pomiarowego zastosowanej metody analitycznej ($< 0,08 \text{ mg N-NH}_4\text{-dm}^{-3}$).

W wodzie nr 1 stwierdzono 92,8% zmniejszenie stężenia azotu azotanowego(V) w próbie K III (160) i 90,4% zmniejszenie w próbie K IV (160). W pozostałych wodach (2 i 3) w próbie K III (160) wystąpił wzrost stężenia azotu azotanowego(V), a w próbie K IV (160) nie stwierdzono istotnych zmian.

Obniżenie stężenia fosforanów wystąpiło: w wodzie nr 1 w obu próbach K III (160) i K IV (160), w wodzie nr 2 tylko w K III (160) (53,5%), a w wodzie nr 3 nie zaobserwowano takich zmian.

Odnotowane podobne zmiany stężeń mineralnych związków pokarmowych mogą być związane ze składem chemicznym adiuwantów Adpros 85 SL i Olejan 85 EC, utworzonych na bazie naturalnego oleju rzepakowego.



Rys. 3. Zmiany stężeń fosforanów w wodach

Fig. 3. Changes of phosphates concentrations in waters

W związku z dużą produkcją i trwałością pestycydów można stwierdzić ich obecność we wszystkich rodzajach wód i gleb. Większość pestycydów jest wysiewana do gleby lub rozpylana nad polami uprawnymi, plantacjami i lasami, a więc trafia bezpośrednio do środowiska. Z badań wynika, że stosowane na szeroką skalę agrochemikalia wpływają na zmiany właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych gleb [KŁÓDKA, NOWAK 2004; MICHALCEWICZ i in. 2004; PRZYBULEWSKA, NOWAK 2004], co w konsekwencji doprowadzić może do zmian aktywności biologicznej gleby i jej degradacji. Dodatkowo z badań własnych autorów wynika, że adiuwanty zapewniające wyższą efektywność i stabilność działania herbicydów mogą wpływać na dostępność dla roślin związków biogennych (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-}) oraz mikro- (Fe, Zn, Cu, Mn) i makroskładników (K, Mg, Na, Ca) obecnych w glebach [GAŁCZYŃSKA i in. 2004a, 2004b].

Wnioski

1. Na podstawie wstępnych badań stwierdzono, że zastosowane adiuwanty w wodach naturalnych odmiennie wpłynęły na obniżenie bądź wzrost stężenia azotu amonowego, azotanowego(V) i rozpuszczonych fosforanów.
2. Przemiany związków azotu w badanych wodach zależały od składu chemicznego wód oraz zastosowanego preparatu Aspect 500 SC i jego mieszanin z adiuwantami w próbach: Aspect 500 SC + Break-Thru S 240, Aspect 500 SC + Olejna 85 EC, Aspect 500 SC + Adpros 85 SL.
3. Zastosowany w mieszaninie z herbicydem Aspect 500 SC Break-Thru S 240 hamował proces nityfikacji we wszystkich wodach, szczególnie w wodzie o największym stężeniu azotu amonowego.
4. Adiuwanty olejowe Adpros 85 SL i Olejna 85 EC przyspieszyły proces nityfikacji w wodach zawierających duże ilości rozpuszczonych fosforanów.
5. Obniżenie stężenia fosforanów odnotowano dla wszystkich rodzajów prób w wodzie 1 (najniższe stężenie fosforanów) oraz dla prób z preparatem Aspect 500 SC w badanych wodach naturalnych.

Literatura

- BIZIUK M., ŻELECHOWSKA A., WIRGOWSKI M., TYSZKIEWICZ H. 2001. *Występowanie pestycydów w środowisku. Pestycydy, występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie*. WNT Warszawa.
- GALCZYŃSKA M., WŁODARCZYK M., WYBIERALSKI J. 2004a. *Wpływ adiuwantu Olejan 85 EC na wymywanie związków N i P z gleb*. Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin 44(2): 675–678.
- GALCZYŃSKA M., WYBIERALSKI J., WŁODARCZYK M. 2004b. *Wpływ adiuwantu Olejan 85 EC na wymywanie z gleb makro- i mikroelementów*. Folia Univ. Agric. Sterin. Agricultura 234(39): 99–104.
- HERMANOWICZ W., DOJLIDO J., DOŻAŃSKA W., KOZIOROWSKI B., ZERBE J. 1999. *Fizyczno-chemiczne badania wody i ścieków*. Arkady, Warszawa: 556–590.
- KLÓDKA D., NOWAK J. 2004. *Influence of combined fungicides and adjuvants application on enzymatic activity and ATP content in soil*. EJPAAU. <http://www.ejpau.media.pl/series/volume7/issue1/enviroment/art-...>
- MICHAŁCEWICZ W., SWARCEWICZ M., PRACZYK T. 2004. *Wpływ adiuwantu PGA-031 z atrazyną na mikroflorę glebową*. Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin 44(2): 952–956.
- PRACZYK T., ADAMCZEWSKI K. 1996. *Znaczenie adiuwantów w chemicznej ochronie roślin*. Prog. Plant Protection/Post. w Ochr. Roślin 36(1): 117–121.
- PRZYBULEWSKA K., NOWAK A. 2004. *Wpływ pestycydów na przebieg procesu nityfikacji w glebie inkubowanej w zmieniającej się temperaturze*. Folia Univ. Agric. Stetin. Agricultura 234(93): 325–332.
- RÓŻAŃSKI L. 1998. *Przemiany pestycydów w organizmach żywych i środowisku*. Agra-Enviro Lab.

SADOWSKI J. 1996. *Dynamika rozkładu herbicydów w wodach powierzchniowych*. Prog. Plant Prot./Post. w Ochr. Roślin 36(2): 280–282.

WARE G.W. 1990. *Reviews of Enviromental Contamination and Toxicology*. Springer-Verlag, 116: 205.

WYBIERALSKI J., WŁODARCZYK M., GAŁCZYŃSKA M. 2003. *Wpływ związków biogenych i pH na zanikanie alfa-cyprmetryny w wodach*. Prog. Plant Prot./Post. w Ochr. Roślin 43(2): 1057–1061.

Słowa kluczowe: wody powierzchniowe, związki N i P, Aspect 500 SC, adiuwanty

Streszczenie

W pracy przedstawiono badania laboratoryjne zmian stężenia związków azotu amonowego, azotu azotanowego(V) i fosforanów w wodach naturalnych w wyniku zastosowania herbicydu Aspect 500 SC i mieszanin herbicydu z adiuwantami Adpros 85 SL, Olejan 85 EC oraz Break-Thru S 240. Stwierdzono, że analizowane mieszaniny odmiennie wpłynęły na stężenia związków azotu i fosforu. Przemiany związków azotu zależały od składu chemicznego wód oraz zastosowanych prób preparatu i adiuwantów. Odnotowane zmiany stężenia fosforanów wykazywały głównie tendencję spadkową. Surfaktant Break-Thru w mieszaninie z herbicydem hamował proces nityfikacji we wszystkich wodach, natomiast adiuwanty Adpros 85 SL i Olejan 85 EC przyspieszyły procesy przemian form azotu w wodzie 2 i 3.

CHANGES OF NUTRIENT (N, P) CONTENS IN SURFACE WATERS AT THE PRESENCE OF FORMULATION ASPECT 500 SC AND ADJUVANTS

Małgorzata Włodarczyk, Małgorzata Gałczyńska, Jerzy Wybieralski
Department of General Chemistry,
Agricultural University, Szczecin

Key words: surface waters, compounds N and P, Aspect 500 SC, adjuvants

Summary

The work presents results of the investigation on changes of concentration of ammonia nitrogen, nitrate(V) nitrogen and phosphates in the surface waters in the present of formulation Aspect 500 SC and the mixture of adjuvants (Break-Thru S 240, Adpros 85 SL, Olejan 85 EC) with herbicide. The analyses show that chemicals in different way influence the concentrations of N and P compounds. The transformations of nitrogen compounds depended on the chemical composition of waters and tested combination. The results of this study

indicate that the concentration of phosphates decreased. The nitrification process was inhibited by the surfactant Break-Thru S 240 in the mixture with herbicide in all waters, but was accelerated by Olejan 85 EC and Adpros 85 SL only in water 2 and 3.

Dr inż. Małgorzata **Włodarczyk**
Katedra Chemii Organicznej
Akademia Rolnicza
ul. Słowackiego 17
71-434 SZCZECIN
e-mail: mwłodarczyk@agro.ar.szczecin.pl