

WPLYW WYBRANYCH ADIUWANTÓW NA TRWAŁOŚĆ ATRAZYNY W WODACH NATURALNYCH

*Małgorzata Włodarczyk¹, Jerzy Wybieralski¹, Tadeusz Praczyk²,
Małgorzata Gałczyńska¹, Leokadia Lewandowska¹*

¹ Katedra Chemii Ogólnej, Akademia Rolnicza w Szczecinie

² Instytut Ochrony Roślin w Poznaniu

Wstęp

Substancje aktywne stosowane do zwalczania chwastów wykazują się znaczną skutecznością, jednak klasyczne metody ich konfekcjonowania w formach użytkowych nie zawsze w wystarczający sposób zapewniają ich efektywne działanie. Ogólnie ocenia się, że bezpośrednio po zabiegu tylko nieznaczna część stosowanej dawki pestycydów pozostaje na roślinie, reszta zaś przedostaje się do gleb, wód czy powietrza [BIZIUK i in. 2001]. W związku z tak znacznymi stratami substancji aktywnych dąży się do zwiększenia skuteczności zabiegów agrochemicznych poprzez modyfikację form użytkowych stosowanych preparatów jak również łączne ich stosowanie z adiuwantami [MATYSIAK i in. 1995; PRACZYK, ADAMCZEWSKI 1996; ADAMCZEWSKI, MATYSIAK 1997; KUCHARSKI, SADOWSKI 2001].

Według powszechnie stosowanej definicji Weed Sciences Society of America adiuwantem jest „każda substancja zawarta w formulacji herbicydu lub dodawana do zbiornika opryskiwacza, która modyfikuje biologiczną aktywność składnika czynnego lub parametry opryskiwania” [ADAMCZEWSKI, PRACZYK 2000].

Liczne badania wskazują, że stosowane na szeroką skalę adiuwanty wpływają na dynamikę zanikania pestycydów w glebie. Z tego powodu, w celu określenia możliwości wystąpienia potencjalnego zagrożenia dla środowiska wodnego podjęto badania, wpływu wybranych adiuwantów na trwałość modelowej substancji aktywnej (atrazyny) w wodach.

Materiały i metody

Badania trwałości atrazyny w wodzie w obecności adiuwantów przeprowadzono z wykorzystaniem wody destylowanej i trzech wód naturalnych pobranych ze śródpolnych oczek wodnych w czerwcu 2003 roku na terenie gminy Pyrzyce, w województwie zachodniopomorskim. Charakterystykę wybranych wskaźników chemicznych wód przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1; Table 1

Wskaźniki chemiczne wód
Chemical indicators of waters

Lp. No.	Miejsce pobrania Location of sampling	Odczyn Reaction (pH)	Twardość ogólna Total hardness	Przewodnictwo Conductivity	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻
			mg CaCO ₃ ·dm ⁻³	3S·m ⁻¹	mg·dm ⁻³			
I	Ryszewko	8,09	642	0,42	4,17	< 0,02	0,13	0,20
II	Żabów	7,84	351	0,48	< 0,5	< 0,02	28,7	3,87
III	Żabów	8,17	232	0,50	0,5	< 0,02	1,67	159,0

Przy wyborze wód naturalnych wzięto pod uwagę ich zróżnicowany skład chemiczny, a w szczególności zawartość w nich związków N i P. Wysoki poziom fosforanów w oczku wodnym III (159 mg·dm⁻³) związany jest z bliskim położeniem gospodarstw rolnych byłego PGR-u w Żabowie.

W doświadczeniu wykorzystano preparat handlowy Aspect 500 SC, zawierający dwie substancje aktywne: atrazynę (300 g·dm⁻³) i flufenacet (200 g·dm⁻³) oraz trzy adiuwanty: Adpros 85 SL, Olejan 85 EC i Break-Thru S 240. Wodne roztwory preparatu herbicydowego zawierały sumarycznie 10 mg·dm⁻³ substancji aktywnych, w tym 6,0 mg·dm⁻³ atrazyny. Adiuwanty Adpros 85 SL i Olejan 85 EC zastosowano w dawce 0,04% objętościowych (v/v), Break-Thru, w dawce 0,002% objętościowych (v/v). Pomiarzy wykonano w 0, 7, 14, 21, 35, 49, 63, 77 i 160 dniu doświadczenia.

Ekstrakcję substancji aktywnych z roztworów wodnych i jej ilościowe oznaczenie wykonano według ogólnych metod podanych przez AMBRUSA i in. [1981]. W analizie chromatograficznej atrazyny zastosowano chromatograf gazowy Carlo Erba model 6000 z detektorem FID i kolumnę kapilarną DB-17 (30 m x 0,53 mm, grubość filmu 1 μm). W analizie zastosowano programowaną temperaturę kolumny: od 60°C do 260°C, przy wzroście temperatury o 25°C/min do 230°C i o 30°C/min do 260°C, temperatura detektora wynosiła 280°C. Przepływ gazów: gaz nośny azot (N₂) – 22,75 ml/min, wodór (H₂) – 53,48 ml/min, powietrze – 390,32 ml/min [WŁODARCZYK 2005].

Wyniki badań opracowano wykorzystując równanie reakcji kinetyki pierwszego rzędu (równanie nr 1), co umożliwiło obliczenie czasu połowicznego zaniku (równanie nr 2) atrazyny dla wszystkich przeprowadzonych doświadczeń.

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (1)$$

$$t_{0,5} = \frac{\ln 0,5}{k} \quad (2)$$

gdzie:

C_0 – stężenie substancji w czasie $t = 0$ (mg·dm⁻³),

C_t – stężenie substancji w czasie t (mg·dm⁻³),

e – podstawa logarytmu naturalnego,

k – stała szybkości reakcji (d⁻¹),

t – czas (d),

\ln – logarytm naturalny,

$t_{0,5}$ – czas połowicznego zaniku.

Wartość stałej szybkości reakcji wyznaczono metodą estymacji Levenberga-Marquardta (STATISTICA 6,1).

Wyniki i dyskusja

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że atrazyna jest substancją chemiczną wykazującą dużą trwałość w wodzie. Odnotowano, że szybkość degradacji pochodnej *s*-triazyn zależy od składu chemicznego wody. Stężenia atrazyny w kolejnych dniach eksperymentu były znacznie wyższe w wodzie destylowanej niż w wodach naturalnych. Wpływ właściwości fizykochemicznych wód na szybkość degradacji substancji chemicznych zaobserwowali: SADOWSKI [1996], SWARCEWICZ, MULIŃSKI [1996], SADOWSKI [1996] oraz WYBIERAŁSKI i in. [2003]. SADOWSKI [1996] stwierdził, że duża trwałość agrochemikaliów w wodzie (w porównaniu z glebą) wynika z różnic w składzie ilościowym i jakościowym mikrofauny oraz mikroflory wodnej.

Parametrem umożliwiającym ocenę trwałości substancji aktywnych jest czas połowicznego zaniku wyznaczony, na podstawie reakcji kinetyki pierwszego rzędu (równanie 2). Z uzyskanych danych wynika (tab. 2), że czas połowicznego zaniku atrazyny, zmienił się w zależności od wody i wynosi od 98 do 182 dni. Zgodnie z klasyfikacją SADOWSKIEGO [1996] atrazyna należy do związków o dużej trwałości, dla których czas połowicznego zaniku wynosi powyżej 50 dni. Uzyskany w badaniach czas połowicznego zaniku dla pochodnej *s*-triazyn jest wyższy od wyników SWARCEWICZ, MULIŃSKI [1996] – 91 dni (woda destylowana), 85 dni (jezioro Miedwie), co tłumaczyć należy przede wszystkim odmienną formą użytkową preparatu (Azoprim 50 WP) zastosowanego przez autorów, a w przypadku wody naturalnej jej parametrami fizykochemicznymi.

Na podstawie badań stwierdzono, że dodatek adiuwantów: Break-Thru S 240, Adprosu 85 SL i Olejanu 85 EC do preparatu pestycydowego Aspect 500 SC wywołał istotne zmiany w szybkości zanikania atrazyny w wodzie. Zmiany te są uzależnione od rodzaju zastosowanego w doświadczeniu adiuwantu i wody. Wyznaczone na podstawie reakcji kinetyki pierwszego rzędu czasy połowicznego zaniku oraz stałe szybkości reakcji analizowanych kombinacji umożliwiły porównanie wpływu wspomagaczy na szybkość rozkładu i persystencję herbicydu w wodzie (tab. 2). Najwyższy czas połowicznego zaniku w obecności adiuwantów uzyskano dla wody destylowanej (od 180 do 200 dni). Z przeprowadzonych badań wynika, że adiuwanty nie wpływają znacząco na trwałość atrazyny, czego potwierdzeniem jest porównywalny czas połowicznego zaniku (tab. 2). W przypadku A + A stwierdzono nawet niewielki wzrost wartości $t_{0,5}$. SWARCEWICZ, MULIŃSKI [1996] badając wpływ adiuwantów Atpol i Olbras na rozkład atrazyny zawartej w preparacie Azoprim 50 WP w wodzie destylowanej nie stwierdzili, zmian czasu połowicznego zaniku pochodnej *s*-triazyn w obecności adiuwantów oraz istotnych różnic w wartościach stałej szybkości reakcji (od $k = 7,3 \cdot 10^{-3}$ do $k = 8,1 \cdot 10^{-3}$ (d⁻¹)). Uzyskana wartość $t_{0,5}$ atrazyny wyniosła odpowiednio bez adiuwantów 91 dni, 85 dni z dodatkiem Atpolu i 95 dni z dodatkiem Olbrasu. Także badania SWARCEWICZ i in. [2000] potwierdzają inhibujący wpływ Olejanu 85 EC na trwałość herbicydów. Według autorki dodatek Olejanu 85 EC do preparatu Trifluralin 480 EC spowodował wolniejsze zanikanie trifluraliny w wodzie destylowanej. Po upływie 100 dni od założenia doświadczenia oznaczyła 96% trifluraliny w mieszaninie

z Olejanem 85 EC natomiast tylko 59% w próbie bez adiuwantu.

W wodach naturalnych proces rozkładu pochodnej *s*-triazyn zachodził z większą szybkością, w obecności adiuwantów olejowych Adpros 85 SL i Olejan 85 EC, co potwierdzają wartości stałych szybkości reakcji *k*. Wartość stałej *k* w wodach I–III, z dodatkiem adiuwantów olejowych uległa zwiększeniu dla Olejanu 85 EC od około 20% do ponad 68%, a dla Adprosu 85 SL od 14% do 56%. W przypadku kombinacji z adiuwantami Adpros 85 SL i Olejan 85 EC czas $t_{0,5}$ atrazyny w wodach naturalnych zmniejszył się odpowiednio od 15 do 39 dni (tab. 2). Z przeprowadzonych badań wynika, że Break-Thru S 240 inhibuje rozkład substancji aktywnej w wodach naturalnych, czego potwierdzeniem są najniższe wartości stałej szybkości reakcji oraz najdłuższy czas połowicznego zaniku. Według badań SWARCEWICZ, MULIŃSKI [1996] dodatek wspomagaczy olejowych (Atpolu i Olbrasu) nie wpływa znacząco na czasy połowicznego zaniku atrazyny w wodzie z jeziora Miedwiec. Według autorów czas $t_{0,5}$ wynosi dla atrazyny bez dodatków 85 dni, 74 dni z dodatkiem Atpolu i 80 dni z dodatkiem Olbrasu. Czasy $t_{0,5}$ pochodnej *s*-triazyn w obecności adiuwantów były niższe w wodzie naturalnej niż, w wodzie destylowanej o około 11–15 dni, co potwierdzają badania własne.

Tabela 2; Table 2

Wartości parametrów degradacji dla atrazyny
Degradation paramets for atrazine

Kombinacja Combination	Czas; Time (d)	$-k$ (d^{-1})	Błąd standardowy <i>k</i> Standard error	$t_{0,5}$ (d)	R ²
Woda destylowana; Distillet water					
A	0–160	$3,81 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	182	0,9814
A + BT	0–160	$3,85 \cdot 10^{-3}$	$0,83 \cdot 10^{-4}$	180	0,9750
A + A	0–160	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$0,40 \cdot 10^{-4}$	200	0,9965
A + O	0–160	$3,79 \cdot 10^{-3}$	$0,72 \cdot 10^{-4}$	183	0,9876
Woda nr 1; Water no. 1					
A	0–160	$5,80 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	120	0,9670
A + BT	0–160	$5,29 \cdot 10^{-3}$	$0,82 \cdot 10^{-4}$	131	0,9873
A + A	0–160	$7,04 \cdot 10^{-3}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	98	0,9527
A + O	0–160	$6,98 \cdot 10^{-3}$	$3,73 \cdot 10^{-4}$	99	0,9199
Woda nr 2; Water no. 2					
A	0–160	$7,02 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-4}$	98	0,9645
A + BT	0–160	$5,79 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$	118	0,9863
A + A	0–160	$10,92 \cdot 10^{-2}$	$3,01 \cdot 10^{-4}$	63	0,9610
A + O	0–160	$11,83 \cdot 10^{-2}$	$2,35 \cdot 10^{-4}$	59	0,9798
Woda nr 3; Water no. 3					
A	0–160	$5,44 \cdot 10^{-3}$	$0,86 \cdot 10^{-4}$	127	0,9897
A + BT	0–160	$4,58 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	148	0,9780
A + A	0–160	$6,19 \cdot 10^{-3}$	$2,77 \cdot 10^{-4}$	112	0,9830
A + O	0–160	$7,63 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-4}$	91	0,9926

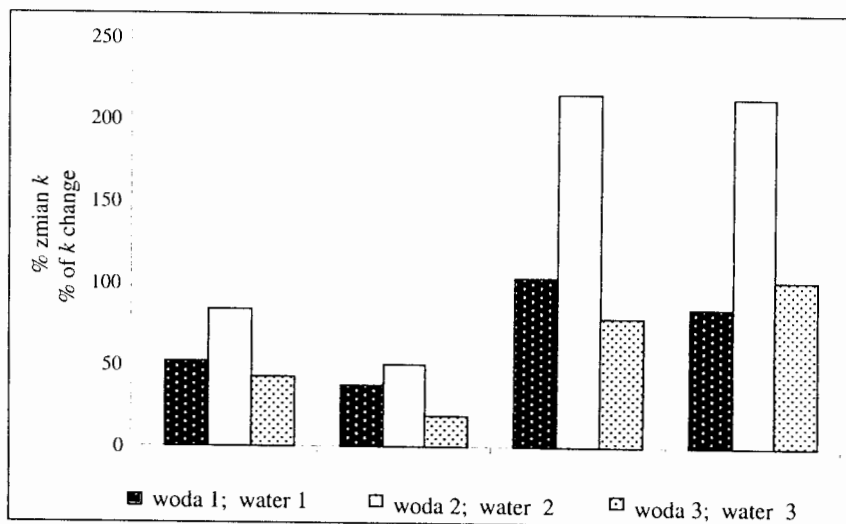
A atrazyna; atrazine

A + BT atrazyna + Break-Thru S 240; atrazine + Break-Thru S 240

A + A atrazyna + Adpros 85 SL; atrazine + Adpros 85 SL

A + O atrazyna + Olejan 85 EC; atrazine + Olejan 85 EC

Porównując szybkość degradacji atrazyiny wchodzącej w skład preparatu Aspect 500 SC w wodzie destylowanej oraz wodach naturalnych można stwierdzić, że dodatek adiuwantów i rodzaj zastosowanej wody, w istotny sposób wpłynęły na wartość stałej szybkości degradacji (rys. 1). Degradacja atrazyiny zachodziła najszybciej w wodzie nr 2 i dodatkowo wzrosła w wyniku zastosowania adiuwantów olejowych. Adpros 85 SL i Olejan 85 EC spowodowały największy wzrost stałej szybkości rozkładu pochodnej *s*-triazyn od 212,5% do 215,0% dla wody nr 2 oraz znacznie niższy od 84,4% do 103,1% dla wody nr 1 i od 78,4% do 101,4% dla wody nr 3. Najmniejsze zmiany wartości stałej *k* w porównaniu z wodą destylowaną uzyskano dla Break-Thru S 240. W porównaniu z próbami kontrolnymi odnotowano spadek wartości stałej *k* od 14,7% do 33,6%.



Rys. 1. Wpływ adiuwantów na wartość stałej szybkości reakcji (*k*)
 Fig. 1. The effect of adjuvants on the reaction rate constant (*k*)

Z przeprowadzonych badań wynika, że pomimo zwiększenia szybkości degradacji i skróceniu czasu połowicznego zaniku dla kombinacji wód naturalnych: atrazyina + Olejan 85 EC i atrazyina + Adpros 85 SL atrazyina pozostała w tej samej „grupie trwałości” i według klasyfikacji SADOWSKIEGO [1996] nadal należy do substancji o dużej persistencji w wodzie ($t_{0,5} > 50$ dni). Z tego powodu, słuszna jest Decyzja Komisji Europejskiej (z dn. 10.03.2004 r.) nakazująca Członkom Unii Europejskiej, w tym również Polsce wycofanie do 30 czerwca 2007 roku z użytku środków ochrony roślin zawierających w swym składzie atrazyinę (<http://www.ppr.pl/semadmin/zasoby/pliki/pdf/atrazyna.pdf>).

Wnioski

1. Zastosowana w badaniach modelowa substancja aktywna – atrazyina, należy do związków chemicznych wykazujących dużą trwałość w wodzie. Zmiany

- w szybkości degradacji pochodnej s-triazyn uzależnione są od składu chemicznego wody i rodzaju adiuwantu.
2. Najwyższe czasy połowicznego zaniku herbicydu ($t_{0,5}$) uzyskano dla wody destylowanej (182–200 dni). Adiuwant olejowy AdproS 85 SL powodował spadek szybkości degradacji atrazyny.
 3. W wodach naturalnych rozkład atrazyny zachodził szybciej w porównaniu z wodą destylowaną i był stymulowany przez AdproS 85 SL i Olejan 85 EC. Najniższe wartości $t_{0,5}$ uzyskano dla wody nr II i wynosiły od 59 dni (Olejan 85 EC) do 63 dni (AdproS 85 SL).
 4. Break-Thru S 240 powodował spadek rozkładu atrazyny w wodach naturalnych. W wyniku jego zastosowania czas połowicznego zaniku uległ wydłużeniu od 11 do 21 dni.

Literatura

- ADAMCZEWKI K., PRACZYK T. 2000. *Regulacje prawne rejestracji i stosowania adiuwantów w świecie i w Polsce*. Prog. in Plant Prot./Post. w Ochr. Rośl. 40(1): 155–159.
- ADAMCZEWSKI K., MATYSIAK R. 1997. *Adiuwanty do środków ochrony roślin – podział i klasyfikacja*. Ochrona Roślin 4/5: 16–18.
- AMBRUS A., LANTOS J., VISI E., CSATLOS I., SARVARI L. 1981. *General method for determination of pesticide residues in samples of plant origin, soil and water. I. Extration and cleanup*. J. Assoc. off Anal. Chem. 64(3): 733–768.
- BIZIUK M., ŻELECHOWSKA A., WIRGOWSKI M., TYSZKIEWICZ H. 2001. *Występowanie pestycydów w środowisku. Pestycydy, występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie*. WNT Warszawa: 42–49.
- KUCHARSKI M., SADOWSKI J. 2001. *Zmiany dynamiki rozkładu chizalofopu w glebie modyfikowane działaniem adiuwantu*. Prog. in Plant Prot./Post. w Ochronie Roślin 41(2): 870–872.
- MATYSIAK R., WOŹNICA Z., PUDEŁKO J., SKRZYPCZAK G. 1995. *Adiuwanty do herbicydów – mechanizm działania*. Mat. XXXV Sesji Nauk. IOR, 3–4 II 1995, część 1 – referaty: 67–72.
- PRACZYK T., ADAMCZEWSKI K. 1996. *Znaczenie adiuwantów w chemicznej ochronie roślin*. Prog. in Plant Prot./Post. w Ochronie Roślin 36(1): 117–121.
- SADOWSKI J. 1996. *Dynamika rozkładu herbicydów w wodach powierzchniowych*. Prog. in Plant Prot./Post. w Ochronie Roślin 36(2): 280–282.
- SWARCEWICZ M., MULIŃSKI Z. 1996. *Effect od spray adjuvants Atpol and Olbras on atrazine fate in soil and water*. Sec.Int.Weed Cont. Cong. Copenhagen: 343–348
- SWARCEWICZ M., WYBIERSKI J., OSUMEK R., LEWANDOWSKA L. 2000. *Wpływ Olejanu na szybkość zanikania trifluraliny w wodzie i w glebie*. Mat. Konf. Nauk. „Środki ochrony roślin – środowisko, żywność, zdrowie człowieka”. Olsztyn 16–17 XI 2000, cz. Plakaty: 61.
- WŁODARCZYK M. 2005. *Wpływ adiuwantów na zachowanie się wybranych herbicydów w wodzie i w glebie*. Praca doktorska. AR Szczecin.

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

<http://www.ppr.pl/semadmin/zasoby/pliki/pdf/atrazyna.pdf>. Decyzja Komisji z dn. 10.03.2004 r. dotycząca niewłączenia atrazyny do łącznika I do dyrektywy Rady 91/414/EWG oraz cofnięcia zezwoleń na środki ochrony roślin zawierających tę substancję czynną. Dokument nr C(2004)731.

Słowa kluczowe: adiuwanty, atrazyna, degradacja, czas połowicznego zaniku

Streszczenie

W pracy badano wpływ adiuwantów na szybkość degradacji atrazyny (substancji modelowej) w wodach, w warunkach laboratoryjnych. Wykazano, że degradacja atrazyny w wodzie destylowanej zachodziła wolniej niż w wodach naturalnych. Nie stwierdzono znaczącego wpływu adiuwantów, na szybkość degradacji atrazyny w wodzie destylowanej (wyjątek Adpros 85 SL). Odnotowano istotny wzrost szybkości degradacji atrazyny w wyniku zastosowania adiuwantów olejowych (Adpros 85 SL, Olejan 85 EC) natomiast spadek w przypadku zastosowania surfaktantu Break-Thru S 240. Czas połowicznego zaniku atrazyny w wodzie, w obecności adiuwantów wyniósł od 200 do 59 dni.

INFLUENCE OF SOME ADJUVANTS ON ATRAZINE DEGRADATION IN NATURAL WATERS

Małgorzata Włodarczyk¹, Jerzy Wybieralski¹, Tadeusz Praczyk²,
Małgorzata Gałczyńska¹, Leokadia Lewandowska¹

¹ Department of General Chemistry,
Agricultural University, Szczecin

² Institute of Plant Protection, Poznań

Key words: adjuvants, atrazine, degradation, half-life

Summary

This study aimed at the assessment of the influence of adjuvants on the degradation rate of atrazine (model substance) in waters, under laboratory conditions. The results showed that atrazine degradation in distilled water was slower than in natural waters. The experiment showed a lack of effect of adjuvants on the degradation rate of atrazine in distilled water (except Adpros 85 SL). The rate of herbicide degradation in natural waters was significantly increased by oil adjuvants Adpros 85 SL and Olejan 85 EC but reduced by the surfactant Break-

Thru S 240. Atrazine water half-life in the present of adjuvants was from 59 to 200 days.

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