

## **MOBILNOŚĆ PENDIMETALINY IMMOBILIZOWANEJ W HYDROŻELOWEJ MATRYCY ALGINIANOWEJ W GLEBIE**

MAŁGORZATA WŁODARCZYK

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie  
Zakład Chemii Ogólnej i Ekologicznej  
Słowackiego 17, 71-175 Szczecin  
malgorzata.wlodarczyk@zut.edu.pl

### **I. WSTĘP**

Pestycydy stanowią szczególną grupę związków chemicznych, wprowadzanych do środowiska naturalnego, w wyniku zamierzonej decyzji człowieka. Ze względu na swoją powszechność stosowania, trwałość w środowisku oraz właściwości toksyczne, stwarzają realne zagrożenie dla środowiska naturalnego, a przede wszystkim dla zdrowia ludzi (Dyrektywa 2009/128/WE). W związku z powyższym, dąży się do ograniczenia ilości stosowanych pestycydów, przez stosowanie: mikrodawek, adiuwantów, czy modyfikację form użytkowych (Greek i wsp. 2007; Praczyk i wsp. 2008). Formułacje oparte na technologiach kontrolowanego uwalniania (CR formulation), stały się alternatywą dla standardowych form użytkowych pestycydów. Pozwalają one na utrzymanie przez dłuższy czas aktywnej substancji na stałym, określonym poziomie. Dzięki czemu możliwe staje się ograniczenie ilości stosowanych substancji aktywnych, zwiększenie ich trwałości w przypadku szybko degradowanych związków, a tym samym zminimalizowanie niepożądanych zjawisk środowiskowych, tj.: spływ powierzchniowy, wymywanie czy parowanie (El-Nahhal i wsp. 2001; Nennemann i wsp. 2001).

Celem pracy było zbadanie mobilności pendimetaliny immobilizowanej w matrycy alginianowej, w glebie.

### **II. MATERIAŁ I METODY**

W doświadczeniu zastosowano pendimetalinę immobilizowaną w hydrożelowej matrycy alginianowej oraz preparat Panida 330 EC (330 g pendimetaliny w 1 l preparatu). Formułację pendimetaliny opartą na alginianowej matrycy otrzymano w Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Badania mobilności pendimetaliny przeprowadzono z wy-

korzystaniem dwóch gleb, o różnej zawartości węgla organicznego (G1 – piasek słabogliniasty  $C_{org} = 2,0\%$ , G2 – piasek gliniasty mocny  $C_{org} = 0,83\%$ ) (tab. 1). Naważkę otrzymanego immobilizowanego herbicydu oraz roztwór preparatu Panida 330 EC o stężeniu początkowym  $C_0 = 2,0 \text{ mg/cm}^3$  umieszczono w kolumnach ( $\Phi = 3 \text{ cm}$ ) wypełnionych 150 gramami gleby. Wysokość słupa gleby w kolumnie: dla G1 = 20 cm, dla G2 = 21 cm. Następnie na kolumnę nanoszono dawkę wody, odpowiadającą opadom charakterystycznym dla Szczecina: 100 mm (O1 – maksymalny opad), 40 mm (O2 – średni maksymalny opad) i 3,7 mm (O3 – średni opad). Po zakończeniu nanoszenia wody, po 1 godzinie, zawartość kolumny podzielono na cztery równe fragmenty, w których oznaczono stężenie substancji aktywnej. W przypadku maksymalnego opadu, ekstrakcji poddano również odcieki wodne (frakcja V), zebrane w trakcie doświadczenia. Próby glebowe poddano ekstrakcji acetonem, próby wodne chloroformem. Po ekstrakcji próby oczyszczono na kolumnach wypełnionych florisilem i bezwodnym  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Tabela 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne gleb  
Table 1. The physicochemical properties of soils

Gleba Soil	Miejsce pobrania Locality of sampling	Skład granulometryczny Granulometric composition	Węgiel organiczny Organic carbon [%]	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{pH}_{\text{KCl}}$
G1	Sławoszewo	piasek słabogliniasty slightly loamy sand	1,99	4,56	3,71
G2	Zaspy Małe	piasek gliniasty loamy sand	0,83	5,56	4,28

Oznaczenia pendimetaliny wykonano metodą chromatografii gazowej, na chromatografie gazowym z detektorem MS firmy Perlan Technologies, wykorzystując kolumnę Elite 5MS ( $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,5 \mu\text{m}$ ), jako gaz nośny zastosowano hel o przepływie  $1,0 \text{ ml/min}$ . W analizie zastosowano programowaną temperaturę kolumny:  $30^\circ\text{C} - 1 \text{ min.}$ ,  $25^\circ\text{C/min}$  do  $290^\circ\text{C} - 10 \text{ min.}$ , temperatura detektora  $320^\circ\text{C}$ . Do oznaczenia pendimetaliny w próbach zastosowano metodę jonizacji elektronowej typ EI+. Analizę ilościową dokonano według pola powierzchni.

### III. WYNIKI I DYSKUSJA

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż o mobilności pendimetaliny w profilu glebowym decydują: wielkość opadu atmosferycznego i forma użytkowa preparatu pestycydowego (tab. 2). Niezależnie od rodzaju gleby, nieznacznie większą mobilność pendimetaliny odnotowano dla preparatu Panida 330 EC. Dla formułacji EC, najwyższe stężenie pendimetaliny oznaczono w pierwszej warstwie gleby, na głęboko-

ści od 0–5 cm, gdzie oznaczono od 86,58 do 92,40% zastosowanej dawki pendimetaliny. W przypadku maksymalnego opadu (100 mm), dla piasku słabogliniastego i piasku gliniastego, istotne stężenie pendimetaliny > 3% zastosowanej dawki, odnotowano na głębokości od 5 do 10 cm. Również, dla średniego maksymalnego opadu (40 mm) stwierdzono obecność substancji aktywnej w II warstwie gleby (od 2,70 do 1,94% stężenia początkowego pendimetaliny). Ilość wody odpowiadająca średnim opadom (O3 = 3,7 mm) nie wpłynęła istotnie na mobilność pendimetaliny, gdyż woda nie przedostała się poniżej pierwszej analizowanej warstwy gleby w kolumnie.

Tabela 2. Zawartość pendimetaliny w poszczególnych warstwach gleby i odciekach wodnych  
Table 2. Concentration of the pendimethalin at different soil depth and the water eluates

Lp. No.	Alginianowe kapsułki pendimetaliny Pendimethalin alginate capsules				Panida 330 EC			
	G1		G2		G1		G2	
	O1	O2	O1	O2	O1	O2	O1	O2
	zawartość procentowa substancji aktywnej [%] concentration of active substance [%] SD							
I 0–5	94,47 6,21	99,53 6,01	99,28 3,79	97,47 3,33	91,92 6,90	92,40 2,61	86,58 8,62	86,96 1,14
II 5–10	0,19 0,04	0,12 0,02	0,03 0,01	0,21 0,14	3,40 1,35	2,70 0,85	3,27 0,17	1,94 0,23
III 10–15	0,20 0,06	0,09 0,00	0,03 0,01	0,13 0,03	0,65 0,22	0,56 0,12	0,68 0,11	0,89 0,51
IV 15–20	0,21 0,07		0,03 0,02		0,46 0,33		0,35 0,11	1,31 0,61
V odciek eluate	0,07 0,02		0,01 0,01		0,11 0,05		0,00 0,00	

O1 – 100 mm, O2 – 40 mm, SD – odchylenie standardowe – standard deviation

Zastosowanie alginianowych kapsułek pendimetaliny, nieznacznie zmniejszyło mobilność pendimetaliny w glebie. Dla obu gleb, najwyższe stężenie pendimetaliny od 94,47 do 99,28% zastosowanej dawki, odnotowano na głębokości 0–5 cm. W przypadku kapsułek, nie stwierdzono istotnego wpływu wielkości opadu atmosferycznego na przemieszczanie się pendimetaliny w glebie. Dla wszystkich analizowanych kombinacji pendimetaliny immobilizowanej w alginianowej matrycy, na głębokości poniżej 5 cm nie odnotowano istotnego (powyżej 1%) stężenia substancji aktywnej.

Z danych literaturowych wynika, iż mobilność pestycydu w glebie jest odwrotnie proporcjonalna do stopnia jego adsorpcji na powierzchni gleby, gdzie temperatura i wilgotność podłoża są głównymi czynnikami regulującymi ten proces (Chopra i wsp.

2010). W przypadku herbicydów, głównymi czynnikami wpływającymi na ich przemieszczanie się w glebie są: właściwości fizykochemiczne substancji aktywnej, skład granulometryczny gleby, wilgotność gleby, materia organiczna, temperatura, pH i opad atmosferyczny (Sondhia 2009; Chopra i wsp. 2010).

Na podstawie przeprowadzonych badań, stwierdzono, iż pendimetalina charakteryzuje się słabą mobilnością na piasku słabogliniastym i piasku gliniastym. Tłumaczyć to można, jej małą rozpuszczalnością w wodzie ( $0,33 \text{ mg/dm}^3$ ) i wysoką wartością współczynnika podziału oktanol/woda ( $1,58 \times 10^5$ ) <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/Reports/511.htm>. Dodatkowo zastosowana forma użytkowa, w postaci kapsułek alginianowych minimalizuje ten proces. Badania Chopra i wsp. (2010), z wykorzystaniem preparatu Stomp 30 EC, potwierdzają słabą zdolność pendimetaliny do przemieszczania się w glebie. Przy opadzie atmosferycznym 300 mm, najwyższe stężenie pendimetaliny oznaczono na głębokości 0–10 cm, a tylko od 1,99 do 1,37% substancji aktywnej przemieściło się w kolumnach wypełnionych piaskiem gliniastym, na głębokość 50–60 cm. Stwierdzono również, że początkowo transport substancji aktywnej w głąb gleby zachodzi powoli, następnie wzrasta w miarę upływu czasu i przemieszczania się wody do głębszych warstw gleby. Potwierdzeniem, tego mogą być badania Sondhii (2007), gdzie przy opadzie 200 mm, dla gliny piaszczystej odnotowano stężenie pendimetaliny na głębokości powyżej 56 cm.

Z badań własnych oraz z danych literaturowych wynika, iż ciągły, intensywny opad deszczu może doprowadzić do przemieszczenia się pendimetaliny w głębsze warstwy gleby, co ma istotne znaczenie w przypadku zanieczyszczenia wód gruntowych (Sondhia 2007; Chopra i wsp. 2010). Równocześnie zastosowanie form użytkowych o kontrolowanym uwalnianiu substancji aktywnej, może w istotny sposób zminimalizować ten proces (Fernandez-Perez i wsp. 2000; El-Nahhal i wsp. 2001).

#### IV. WNIOSKI

1. Stwierdzono, iż o mobilności pendimetaliny w glebie decydują: wielkość opadu atmosferycznego i forma użytkowa preparatu pestycydowego.
2. Niezależnie od rodzaju gleby, większą mobilność pendimetaliny odnotowano dla preparatu Panida 330 EC.
3. Forma użytkowa pendimetaliny, w postaci kapsułek alginianowych minimalizuje proces przemieszczania się analizowanej substancji w glebie.

Badania prowadzono w ramach grantu MNiSW nr NN 305151433.

#### Podziękowania

Podziękowania dla Zakładów Chemicznych Organika–Sarżyna S.A. za udostępnienie substancji aktywnej oraz dla Zakładu Badania Środków Ochrony Roślin, Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego w Poznaniu za udostępnienie preparatu Panida 330 EC.

## V. LITERATURA

- Chopra I., Kumari B., Sharma K.S. 2010. Evaluation of leaching behaviour of pendimethalin in sandy loam soil. *Environ. Monit. Assess.* 160: 123–126.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/128/WE z dnia 21 października 2009 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania na rzecz zrównoważonego stosowania pestycydów. *Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej*. L 309/71.
- El-Nahhal Y., Undabeytia T., Polubesova T., Misheal Y.G., Nir S., Rubin B. 2001. Organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and photodegradation. *Appl. Clay Sci.* 18: 309–326.
- Fernandez-Perez M., Gonzalez-Pradas E., Villafranca-Sanchez M., Flores-Cespedes F. 2000. Mobility of isoproturon from an alginate-bentonite controlled release formulation in layered soil. *Chemosphere* 41: 1495–1501.
- Green J.M., Beestman G.B. 2007. Recently patented and commercialized formulation and adjuvant technology. *Crop Protect.* 269: 320–327.  
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/en/Reports/511.htm>.
- Nennemann A., Yeal M., Shlomo N., Baruch R., Polubesova T., Bergaya F., Damme H., Lagaly G. 2001. Clay-based formulations of metolachlor with reduced leaching. *Appl. Clay Sci.* 18: 265–275.
- Praczyk T., Bączkowska E., Balcer G., Kulczyński J., Dorna J. 2008. Nowy adiuwant wspomagający aktywność niektórych herbicydów i fungicydów. *Prog. Plant Protection/Post. Ochr. Roślin* 48 (2): 646–652.
- Sondhia S. 2007. Evaluation of leaching potential of pendimethalin in clay loam soil. *Pestic. Res. J.* 19 (1): 119–121.
- Sondhia S. 2009. Leaching behaviour of metsulfuron in two texturally different soils. *Environ. Monit. Assess.* 154: 111–115.

MAŁGORZATA WŁODARCZYK

### MOBILITY OF PENDIMETHALIN IMMOBILIZED IN ALGINATE HYDROGEL MATRIX IN SOIL

#### SUMMARY

The mobility of pendimethalin in sand soil and loamy sand soil was studied in soil column under laboratory conditions. The soils samples were collected from Sławoszewo (G1) and Zaspy Małe (G2). Commercial pendimethalin formulation (Panida 330 EC) and pendimethalin immobilized in alginate matrix were used for leaching experiment. The initial concentration of pendimethalin in soil, for both formulation was 2.0 mg/cm<sup>3</sup>. After application of herbicide, the columns were irrigated with: 100 mm, 40 mm and 3.7 mm of water. After 1 hour, when addition of water was completed soils were sampled in 5 cm segments and were used for the analysis of residues.

The maximum concentration of pendimethalin was recovered from a depth of 0–5 cm in both the soils. The use of alginate CR formulation reduced the vertical mobility of pendimethalin into soil layer in comparison with the formulation EC.

**Key words:** pendimethalin, mobility, soil, alginate control release formulation, sodium alginate