

Influence of copper on acetochlor degradation in soil

Wpływ miedzi na rozkład acetochloru w glebie

Jerzy Sadowski, Mariusz Kucharski, Stanisław Wróbel, Olga Kalitowska

Summary

The aim of the studies was to determine the influence of copper on acetochlor degradation in soil. The experiment was carried out in laboratory conditions (plant growth chamber). Acetochlor was applied to two different soils (similar textures, pH, organic carbon content and contrasting copper content: soil contaminated by copper and soil with low copper concentration). Soil samples were taken for analyses 1 hour (initial concentration) and 2, 4, 8, 16, 32, 64 and 96 days after treatment. Acetochlor residue was analysed using GC/ECD (gas chromatography with electron capture detector). Good linearity was found between logarithmic concentration of acetochlor residues and time. The differences in copper content influenced the acetochlor decay in soil. Values of DT_{50} obtained in the experiment varied from 9 to 22 days. A high concentration of copper in soil slowed down of acetochlor degradation (the DT_{50} value was higher – 22 days).

Key words: acetochlor, copper, herbicide, soil, residue, degradation rate

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu miedzi na rozkład acetochloru w glebie. Doświadczenia prowadzono w warunkach kontrolowanych (komora klimatyczna). Acetochlor aplikowano na dwie gleby o zbliżonym składzie granulometrycznym, pH i zawartości węgla organicznego, a o zróżnicowanej zawartości miedzi: gleba skażona miedzią i gleba o niskiej zawartości miedzi. Próbkę gleby do analiz pobierano 1 godzinę po opryskiwaniu (stężenie początkowe), a następnie po 2, 4, 8, 16, 32, 64 i 96 dniach po aplikacji herbicydu. Pozostałości acetochloru oznaczano metodą chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (GC/ECD – gas chromatography with electron capture detector). Wyznaczone krzywe rozkładu opisano matematycznie. Najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu uzyskano stosując kinetyczne równanie reakcji pierwszego rzędu. Czas połowicznego rozkładu DT_{50} acetochloru wyniósł 9–22 dni. Zawartość miedzi w glebie miała znaczący wpływ na szybkość rozkładu i wartość wskaźnika DT_{50} . Wolniejszy rozkład acetochloru, a tym samym wyższą wartość DT_{50} (22 dni), stwierdzono w glebie zanieczyszczonej miedzią.

Słowa kluczowe: acetochlor, miedź, herbicyd, gleba, pozostałości, dynamika rozkładu

Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy
Zakład Herbologii i Techniki Uprawy Roli
Orzechowa 61, 50-540 Wrocław
m.kucharski@iung.wroclaw.pl

Wstęp / Introduction

Miedź należy do pierwiastków, które zaliczane są do metali ciężkich i w nadmiernych ilościach mogą powodować skażenia gleb (głównie na terenach przemysłowych). Tereny rolnicze w pobliżu zakładów metalurgicznych i hut cechuje z reguły podwyższona zawartość metali ciężkich w glebie (Valery i Eugene 1998; Wang i wsp. 2007). Z drugiej strony, miedź jest mikroelementem niezbędnym do uzyskiwania odpowiedniej wysokości i jakości plonów wielu roślin uprawnych. Jej niedobory muszą być uzupełniane przez nawożenie, co wiąże się ze skokowym wzrostem tego pierwiastka w glebie (Stanisławska-Głubiak i Korzeniowska 2007).

Herbicydy, jako jedna z podstawowych składowych współczesnych technologii uprawy roślin, są obcym elementem wprowadzanym do środowiska. Po spełnieniu swojej funkcji w regulacji zachwaszczenia upraw, powinny ulegać degradacji do substancji prostych, nietoksycznych dla środowiska. Metale takie, jak miedź mogą wpływać na procesy degradacji herbicydów. Między innymi może się to odbywać przez katalizowanie reakcji rozkładu, tworzenie z substancjami czynnymi kompleksów, co może modyfikować procesy sorpcji, transportu w glebie i podatności na rozkład (Guo i wsp. 2009). Oddziaływanie metali na herbicydy może mieć również charakter pośredni, przez wpływ na mikroorganizmy glebowe, np. mogą oddziaływać na ich liczebność i aktywność, a tym samym wpływać na tempo degradacji herbicydów (Nwuche i Ugoji 2008; Xu i wsp. 2008).

Celem badań była ocena wpływu zawartości miedzi na rozkład acetochloru w glebie.

Materiały i metody / Materials and methods

Doświadczenia prowadzono w warunkach kontrolowanych. Gleby do badań pobrano z pól uprawnych, z warstwy ornej 0–20 cm. Wykorzystano dwie gleby o zróżnicowanej, naturalnej zawartości miedzi (ilość miedzi nie była regulowana przez stosowanie odpowiednich soli Cu). Jedna z gleb (G1) o zwiększonej zawartości miedzi, pochodziła z terenów rolniczych w pobliżu huty miedzi w Legnicy, druga (G2) o niskiej zawartości Cu, została pobrana z pola uprawnego w okolicy Wrocławia. Dla ograniczenia (wyeliminowania) wpływu właściwości gleby na rozkład herbicydu, glebę G2 dobrano tak, aby podstawowe jej parametry (C_{org} , skład granulometryczny i pH) były zbliżone do właściwości gleby G1. Podstawowe parametry gleb przedstawiono w tabeli 1.

Glebę o ustalonej wilgotności napełniano doniczki (200 g gleby na doniczkę). Liczbę doniczek ustalono jako iloczyn kombinacji występujących w doświadczeniu, trzech powtórzeń i liczby pobrań (jedna doniczka = jedno pobranie).

Acetochlor aplikowano na glebę w formie herbicydu Guardian Max 840 EC w dawce 2 l/ha w stacjonarnej komorze opryskowej wyposażonej w ruchomą dyszę typu TeeJet XR 11003-VS, umożliwiającą wydajność cieczy użytkowej równą 250 l/ha przy ciśnieniu roboczym

0,25 MPa. Po aplikacji herbicydu doniczki z glebą umieszczono w komorze klimatycznej (Sanyo MLR-350), w której utrzymywano parametry odpowiadające stałemu rytmowi dobowemu temperatur i oświetlenia imitujące warunki w czasie wiosennej aplikacji herbicydu (dzień – 16 godz., temperatura 20°C, natężenie światła 14 000 luxów; noc – 8 godz., 10°C, bez oświetlenia). Wilgotność gleb utrzymywano na stałym poziomie (60% mpw) przez cały czas trwania badań (metodą wagową). Próbkę gleb do oznaczania zawartości acetochloru pobierano w przyjętych odstępach czasu. Pierwsze próbki pobrano 1 godzinę po opryskiwaniu (stężenie początkowe). Następne próbki pobierano 2, 4, 8, 16, 32, 64 i 96 dni po aplikacji herbicydu. Pozostałości acetochloru w glebie oznaczano metodą chromatografii gazowej z użyciem detektora jonizacyjno-rekombinacyjnego (Kucharski i wsp. 2010).

Obliczenia statystyczne wykonano w programie MS Excel 2010. Wartości obliczonych odchyłeń standardowych przedstawiono graficznie na rysunku 1.

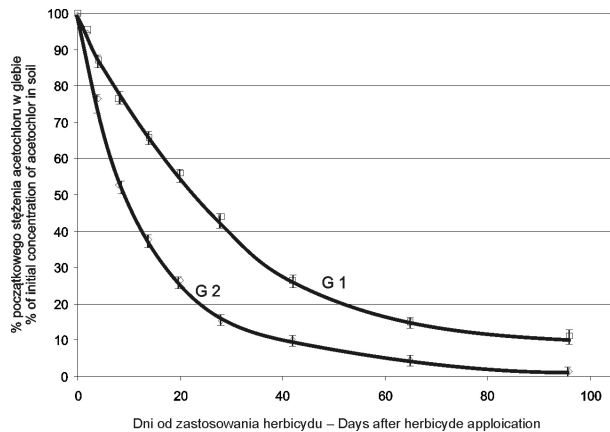
Wyniki i dyskusja / Results and discussion

Dokładny przebieg rozkładu acetochloru w glebach przedstawiono na rysunku 1. Był on różny w zależności od zawartości miedzi w glebie. Wolniejszy rozkład acetochloru obserwowano w glebie o wysokiej zawartości miedzi (G1). Znacząco szybszy rozkład odnotowano w przypadku gleby o niewielkiej zawartości miedzi (G2). Różnice w szybkości rozkładu acetochloru utrzymywały się w całym okresie prowadzenia badań. Po 96 dniach od zastosowania herbicydu w próbkach gleby stwierdzono pozostałości acetochloru na poziomie: 10,6% stężenia początkowego – gleba G1 i 1,7% – gleba G2. Zaobserwowana w prezentowanych badaniach zależność, tj. spowolnienie rozkładu substancji czynnej herbicydu w glebie zanieczyszczonej miedzią, została również potwierdzona w badaniach innych autorów (Said i Lewis 1991; Pieuchot i wsp. 1996; Suhadolc i wsp. 2004; Dictor i wsp. 2008; Wróbel i Sadowski 2012).

Wyznaczone krzywe (dynamika rozkładu) opisano matematycznie. Najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu (współczynnik korelacji $R^2 = 0,98-0,99$) uzyskano stosując równanie funkcji wykładniczej (kinetyczne równanie reakcji pierwszego rzędu). Taki wybór modelu przebiegu rozkładu opisują również inni autorzy (Ravelli i wsp. 1997; Cuevas i wsp. 2007). Na podstawie równań opisujących krzywe wyliczono wartości czasu połowicznego rozkładu (DT_{50}) acetochloru w glebach. Zróżnicowanie w szybkości rozkładu miało swoje odzwierciedlenie w wartościach DT_{50} . W przypadku gleby o mniejszej zawartości miedzi (G2) czas połowicznego rozkładu wyniósł 9 dni. Dla gleby o wysokim poziomie miedzi (G1) czas ten był znacząco dłuższy i wyniósł 22 dni. Zróżnicowanie w czasach połowicznego rozkładu acetochloru jest znaczące, jednak oba wyniki mieszczą się w zakresie wartości przedstawionych w publikacjach Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA – European Food Safety Authority). Na podstawie wyników badań zebranych przez EFSA można stwierdzić, że acetochlor należy do substancji o małej

Tabela 1. Charakterystyka gleb
Table 1. Soil characteristics

Gleba Soil	pH (1n KCl)	C _{org} [%]	Piasek – Sand [%]	Pył – Silt [%]	Il – Clay [%]	Cu [mg/kg]
G1	6,4	2,21	15	25	60	278
G2	6,2	2,09	19	24	57	6



G1 – gleba zanieczyszczona miedzią – soil contaminated by copper
G2 – gleba o niskiej zawartości miedzi – soil with low copper concentration

Rys. 1. Dynamika rozkładu acetochloru w glebie
Fig. 1. Degradation rate of acetochlor in soil

i średniej trwałości w glebie. Jego czas połowicznego rozkładu, uzyskany z badań prowadzonych w warunkach

laboratoryjnych, wahał się w granicach 3–29 dni (EFSA Journal 2011).

Wnioski / Conclusions

1. Acetochlor należy do grupy związków o małej i średniej trwałości, jego czas połowicznego rozkładu (DT_{50}) w glebie, w warunkach prowadzenia doświadczenia wyniósł 9–22 dni.
2. Graficzne odwzorowanie przebiegu rozkładu acetochloru w glebie ma postać krzywej wykładniczej (kinetyczne równanie reakcji pierwszego rzędu).
3. Wzrost zawartości miedzi w glebie wpłynął na degradację acetochloru i wartość DT_{50} . Wolniejszy rozkład, a tym samym wyższą wartość DT_{50} obserwowano w glebie o wyższej zawartości miedzi ($DT_{50} = 22$ dni).

Prezentowane badania wykonano w ramach zadania 2.6 Programu Wieloletniego Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowego Instytutu Badawczego w Puławach.

Literatura / References

- Cuevas M.V., Cox L., Calderon M.J., Hermosin M.C., Fernandez J.E. 2007. Chloridazon and lenacil dissipation in a clayey soil of the Guadalquivir river marshes (southwest Spain). *Agric. Ecos. Environ.* 124 (3–4): 245–251.
- Dictor M., Baran N., Gautier A., Mouvet C. 2008. Acetochlor mineralization and fate of its two major metabolites in two soils under laboratory conditions. *Chemosphere* 71: 663–670.
- EFSA Journal 2011, 9 (5), p. 2143. <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/2143.pdf>. Accessed: 06.05.2013.
- Guo B.Y., Wei W.L., Lin J.M. 2009. The study of the interactions between heavy metals with sulfonylurea herbicides using ACE. *J. Chromatographic Sci.* 47: 116–120.
- Kucharski M., Sadowski J., Michnik A. 2010. Wielopozostałościowa metoda oznaczania herbicydów z grupy chloroacetanilidów. [Determination of multiresidues of chloroacetanilide herbicides]. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 50 (4): 1914–1916.
- Nwuche C.O., Ugoji E.O. 2008. Effects of heavy metal pollution on the soil microbial activity. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 5: 409–414.
- Pieuchot M., Perrin-Ganier C., Portal J.M., Schiavon M. 1996. Study on the mineralization and degradation of isoproturon in three soils. *Chemosphere* 33: 467–478.
- Ravelli A., Pantani O., Calamai L., Fust P. 1997. Rates of chlorsulfuron degradation in three Brazilian oxisoils. *Weed Res.* 37: 51–59.
- Said W.A., Lewis D.L. 1991. Quantitative assessment of the effects of metals on microbial degradation of organic chemicals. *Appl. Environ. Microbiol.* 57: 1498–1503.
- Stanisławska-Glubiak E., Korzeniowska J. 2007. Zasady nawożenia mikroelementami roślin uprawnych. *Studia i Raporty IUNG – PIB* 8: 99–109.
- Suhadolc M., Schroll R., Gattinger A., Schloter M., Munch J.C., Lestan D. 2004. Effects of modified Pb-, Zn-, and Cd- availability on the microbial communities and on the degradation of isoproturon in a heavy metal contaminated soil. *Soil Biol. Biochem.* 36: 1943–1954.
- Valery B., Eugene K. 1998. Soil surface geochemical anomaly around the copper-nickel metallurgical smelter. *Water Air Soil Pollut.* 103: 197–218.
- Wang Y.P., Shi J.Y., Wang H., Lin Q., Chen X.C., Chen Y.X. 2007. The influence of soil heavy metals pollution on soil microbial biomass, enzyme activity, and community composition near a copper smelter. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 67: 75–81.
- Wróbel S., Sadowski J. 2012. Interaction of copper and herbicide in contaminated soil under remediation. *Fres. Environ. Bull.* 21: 599–603.
- Xu J., Yang M., Dai J., Cao H., Pan C., Qiu X., Xu M. 2008. Degradation of acetochlor by four microbial communities. *Bioresour. Technol.* 99: 7797–7802.