

Influence of soil type on metazachlor decay

Wpływ typu gleby na rozkład metazachloru

Jerzy Sadowski, Mariusz Kucharski, Barbara Wujek

Summary

The aim of the studies was to determine the influence of soil type (texture and organic carbon content) on metazachlor decay in soil. The experiment was carried out in laboratory conditions (plant growth chamber). Metazachlor was applied to three different soils (contrasting textures and organic carbon content). Soil samples were taken for analyses 1 hour (initial concentration) and 2, 4, 8, 16, 32, 64 and 96 days after treatment. Metazachlor residue was analysed using GC/ECD (gas chromatography with electron capture detector). Good linearity was found between logarithmic concentration of metazachlor residues and time. The differences in texture (content of sand, silt and clay) and the organic carbon content influenced on metazachlor decay in soil. Values of DT_{50} obtained in the experiment varied from 22 to 35 days. A high concentration of clay fraction in soil texture and high organic carbon content increased of metazachlor degradation (the DT_{50} value was the smallest).

Key words: metazachlor, degradation, soil texture, residue, herbicide

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu typu gleby (tekstura i zawartość węgla organicznego) na rozkład metazachloru w glebie. Doświadczenia prowadzono w warunkach kontrolowanych (komora klimatyczna). Metazachlor aplikowano na trzy gleby o zróżnicowanym składzie granulometrycznym (tekstura) i różnej zawartości węgla organicznego. 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 herbicydów. Pozostałości metazachloru 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} metazachloru wyniósł 22–35 dni. Struktura gleby oraz zawartość węgla miała znaczący wpływ na szybkość rozkładu i wartość wskaźnika DT_{50} . Najszybszy rozkład metazachloru, a tym samym najmniejszą wartość DT_{50} , stwierdzono w glebie o najwyższej zawartości węgla i frakcji gliniastej w strukturze.

Słowa kluczowe: metazachlor, rozkład, gleba, pozostałości, herbicid

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

Wstęp / Introduction

Prace związane z tworzeniem modeli zachowania się pestycydów w środowisku rozpoczęto w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Walker (1974) zaproponował pierwszy model matematyczny opisujący zachowanie się pestycydów w powierzchniowej warstwie gleby. Model ten zaważał się do procesu zanikania substancji aktywnej (rozkładu), a czynnikami decydującymi o tym procesie były temperatura i wilgotność gleby. Trzonem tego modelu było kinetyczne równanie reakcji pierwszego rzędu. Do chwili obecnej naukowcy proponowali wiele rozwiązań modelowych opisujących zachowanie się pestycydów w środowisku (Vink i wsp. 1994; Van der Pas i wsp. 1999). Jednak, jak dotąd żaden z tych modeli nie uwzględnia jednocześnie wszystkich znanych procesów zachodzących w środowisku (Van der Werf 1996). Prawo europejskie dokładnie określa zakres badań związanych z wprowadzeniem do obrotu nowych agrochemikaliów. Jednym z głównych aspektów tych badań jest określenie wpływu tych substancji na środowisko. Do standardowych analiz należy ocena trwałości badanych substancji (Guidance Document on Persistence in Soil 2000; Generic guidance for Estimating Persistence 2011).

Metazachlor jest składnikiem wielu herbicydów stosowanych w ochronie rzepaku, uprawianego na różnych glebach. Zróżnicowanie gleb (różnice w zawartości węgla organicznego, składu granulometrycznego, pH, itp.), oprócz warunków pogodowych, może wpływać na rozkład herbicydów, a tym samym na pozostałości w glebie i roślinie.

Celem prowadzonych badań była ocena wpływu typu gleby (tekstura i zawartość C_{org}) na rozkład metazachloru.

Materiały i metody / Materials and methods

Doświadczenia prowadzono w warunkach kontrolowanych. Gleby do badań pobrano z pól uprawnych położonych w okolicy Wrocławia, z warstwy powierzchniowej 0–15 cm. W laboratorium przeprowadzono podstawowe ich badania określające pH (PN-ISO 10390. 1997), zawartość węgla organicznego (PN-ISO 10694. 2002) oraz skład granulometryczny (metoda areometryczno-sitowa). Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 1. Na wybranych polach, skąd pobrano próbki gleby, nie stosowano herbicydów zawierających metazachlor, co potwierdziła analiza pozostałości. Pobrane próbki rozdrobiono i wymieszano. Następnie glebę przesiano przez sito. Znajac maksymalną pojemność wodną gleby (mpw), jak również aktualną jej wilgotność (na podstawie badań laboratoryjnych) ustalono wilgotność gleby na poziomie 60% mpw i stosując codziennie podlewanie kontrolowano jej stały poziom. Przygotowaną glebę napełniono doniczki o średnicy = 60 mm i wysokości = 55 mm. Liczba doniczek z każdą z gleb odpowiadała iloczynowi liczby pobrań i powtórzeń (8 pobrań $\times$ 4 powtórzenia). Przygotowane doniczki umieszczono w komorze klimatycznej, którą ustawiono na następujące parametry: temperatura: 19°C dzień i 10°C noc. Długość cyklu dzień/noc = 16/8 godzin. W czasie trwania cyklu dziennego natężenie światła

w komorze wynosiło 12 000 luxów. W cyklu nocnym oświetlenie było wyłączone. Dwa dni później doniczki z glebą zostały opryskane herbicydem zawierającym metazachlor (Butisan 400 SC w dawce 2,5 l/ha). Zabiegi herbicydowe wykonano 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. Próbkę gleby (jedna doniczka, około 200 g odpowiadała 1 powtórzeniu) pobierano do analizy w przyjętych odstępach czasowych. Pierwsze próbki pobrano 1 godzinę po opryskiwaniu (stężenie początkowe). Następne pobierano 2, 4, 8, 16, 32, 64 i 96 dni po aplikacji herbicydów. Pozostałości metazachloru w glebie oznaczano metodą chromatografii gazowej GC/ECD (gas chromatography with electron capture detection) (Kucharski i wsp. 2010).

Wartości obliczonych odchyłeń standardowych dla poszczególnych grup próbek przedstawiono graficznie w postaci pionowych słupków i umieszczono na wykresach. Powyższe obliczenia, jak też równania krzywych rozkładu, wykonano w programie MS Excel 2003.

Wyniki i dyskusja / Results and discussion

Stężenie początkowe metazachloru (oznaczone 1 godzinę po aplikacji herbicydu) we wszystkich badanych kombinacjach wynosiło $1,264 \pm 0,053$ mg/kg. Dokładny przebieg rozkładu metazachloru w glebach przedstawiono na rysunku 1. Przebieg rozkładu znacząco różnił się w zależności od typu gleby. Najwolniejszy rozkład obserwowano w glebie o niskiej zawartości węgla organicznego i frakcji gliny (w składzie granulometrycznym) – gleba B. Znacząco szybszy rozkład obserwowano w przypadku gleb cięższych, o zawartości węgla organicznego powyżej 2%. Gleby oznaczone jako A i C charakteryzowały się podobną zawartością węgla organicznego i zróżnicowanym składem granulometrycznym. Gleba A w swej strukturze zawierała największy udział części gliniastych, co miało wpływ na rozkład metazachloru. W tej glebie był on najszybszy. Różnice w szybkości rozkładu utrzymywały się w całym okresie prowadzenia badań. Po 96 dniach od zastosowania herbicydu w próbkach gleby stwierdzono pozostałości metazachloru na poziomie: 0,048 mg/kg (3,8% stężenia początkowego) – gleba A; 0,179 mg/kg (14,2%) – gleba B i 0,099 mg/kg (7,8%) – gleba C. Prace nad wpływem typu gleby na rozkład substancji aktywnej herbicydu, prowadzone przez wielu badaczy, wskazują również, że przebieg i szybkość procesu zanikania jest uzależniony od tekstury gleby (procentowy udział frakcji gliny, pyłu i piasku) oraz zawartości substancji organicznej (Allen i Walker 1987; Kucharski i Sadowski 2009). Zaobserwowana w prezentowanych badaniach zależność, tj. najszybszy rozkład substancji aktywnej herbicydu, stwierdzono w glebie o najwyższej zawartości węgla i frakcji gliniastej w strukturze, została również potwierdzona w badaniach innych autorów (Forouzangohar i wsp. 2005; Gowri i wsp. 2006).

Wyznaczone krzywe (dynamika rozkładu) opisano matematycznie. Najlepsze dopasowanie danych eksper-

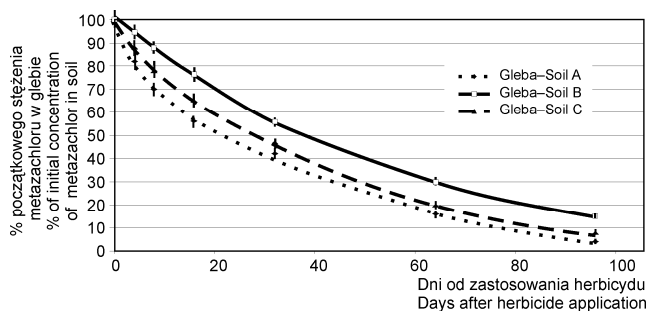
Tabela 1. Charakterystyka gleb
Table 1. Soils characterization

Gleba – Soil	pH (1 N KCl)	C _{org} [%]	Piasek – Sand [%]	Pył – Silt [%]	Gлина – Clay [%]
A	6,8	2,10	15	34	51
B	5,6	0,94	63	20	17
C	6,2	2,01	33	29	38

Tabela 2. Równania krzywych rozkładu metazachloru w glebie oraz wartości DT₅₀
Table 2. Equations for metazachlor degradation curves and values of DT₅₀

Gleba Soil	Równanie krzywej rozkładu (dla wartości średnich) Equation of degradation curve (for average values)	DT ₅₀ [dni] – [days]
A	$C_t = 1,246 e^{-0,0316 t}$, $R^2 = 0,986$	21,9
B	$C_t = 1,337 e^{-0,020 t}$, $R^2 = 0,996$	34,7
C	$C_t = 1,264 e^{-0,0258 t}$, $R^2 = 0,995$	26,9

C_t – stężenie po czasie „t”, R² – współczynnik korelacji
C_t – concentration at time „t”, R² – correlation coefficient



Rys. 1. Rozkład metazachloru w glebie
Fig. 1. Metazachlor decay in soil

mentalnych do modelu 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 (DT₅₀) metazachloru w glebach (tab. 2). Zróżnicowanie w szybkości rozkładu miało swoje odzwierciedlenie w wartościach DT₅₀. W przypadku gleby o najwyższej zawartości węgla organicznego i części gliniastych czas połowicznego rozkładu wyniósł 22 dni. Zmniejszenie zawartości obu omawianych składników powodowało wzrost wartości DT₅₀. Uzyskane w doświadczeniu wartości DT₅₀ są zbliżone do danych z doświadczeń laboratoryjnych prowadzonych przez Walker'a i Brown'a (1985) oraz Allen'a i Walker'a (1987). W przypadku doświadczeń prowadzonych w warunkach polowych czas połowicznego rozkładu

metazachloru był dłuższy i wynosił 1–3 miesiące (Rouchaud i wsp. 1992). Na podstawie wyników badań zebranych przez Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA – European Food Safety Authority) można stwierdzić, że metazachlor należy do substancji o małej i średniej trwałości w glebie. Jego czas połowicznego rozkładu, uzyskany z badań prowadzonych w warunkach laboratoryjnych, wyniósł 5,0–35,8 dni (EFSA Scientific Report 2008). Również w tym raporcie zamieszczono wyniki analiz czasu połowicznego rozkładu dla różnych typów gleb. W wielu przypadkach przedstawione wyniki były podobne do prezentowanych w pracy, choć wyszczególnione były również wyniki skrajne, uzyskane z gleb piaszczystych, gdzie wartość DT₅₀ przekraczała nawet 300 dni.

Wnioski / Conclusion

1. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że metazachlor należy do grupy związków o średniej trwałości w glebie.
2. Zawartość węgla organicznego i zróżnicowanie w składzie granulometrycznym gleb wpłynęło na rozkład metazachloru i znacząco modyfikowało wartość DT₅₀. Najszybszy rozkład, a tym samym najmniejszą wartość DT₅₀ obserwowano w glebie o najwyższej zawartości węgla i frakcji gliniastej w strukturze (DT₅₀ = 22 dni).

Literatura / References

- Allen R., Walker A. 1987. Influence of soil properties on the degradation rates of metamitron, metazachlor and metribuzin in soil. *Pestic. Sci.* 18 (2): 95–111.
- Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance metazachlor. EFSA Scientific Report 2008, 145, 132 pp. <http://www.efsa.europa.eu/en/publications/efsajournal.htm>, dostęp: 20.05.2012.

- 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. Ecosyst. Environ.* 124 (3–4): 245–251.
- Forouzangohar M., Haghnia G.H., Koocheki A. 2005. Organic amendments to enhance atrazine and metatriton degradation in two contaminated soils with contrasting textures. *J. Soil Contam.* 14 (4): 345–355.
- Gowri P., Rajkannan B., Jayakumar R., George T. 2006. Effect of soil properties on the persistence of fluchloralin. *Pestic. Res. J.* 18 (1): 95–97.
- Generic guidance for Estimating Persistence and Degradation Kinetics from Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration. 2011. Version: 1.0. Date: 23 November 2011. http://focus.jrc.ec.europa.eu/dk/docs/FOCUSkineticsvc_1_0_Nov23.pdf, dostęp: 20.05.2012.
- Guidance Document on Persistence in Soil. 2000. 9188/VI/97 rev. 8, 12.07.2000. European Commission, Directorate General for Agriculture, VI B II.1. http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/guidance/wrkd0c11_en.pdf, dostęp: 20.05.2012.
- Kucharski M., Sadowski J. 2009. Degradation of ethofumesate in soil under laboratory conditions. *Pol. J. Environ. Stud.* 18 (2): 243–247.
- Kucharski M., Sadowski J., Michnik A. 2010. Wielopozostałościowa metoda oznaczania herbicydów z grupy chloroacetanilidów. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 50 (4): 1910–1913.
- PN-ISO 10390. 1997. Jakość gleby. Oznaczanie pH.
- PN-ISO 10694. 2002. Jakość gleby. Oznaczanie zawartości węgla organicznego i całkowitej zawartości węgla po suchym spalaniu (analiza elementarna).
- Ravelli A., Pantani O., Calamai L., Fust P. 1997. Rates of chlorsulfuron degradation in three Brazilian oxisols. *Weed Res.* 37: 51–59.
- Rouchaud J., Metsue M., Van Himme M., Bulcke R., Gillet J., Vanparys L. 1992. Soil degradation of metazachlor in agronomic and vegetable crop fields. *Weed Sci.* 40: 149–154.
- Van Der Pas L.J.T., Matser A.M., Boesten J.J.T.I., Leistra M. 1999. Behaviour of metatriton and hydroxy-chlorothalonil in low-humic sandy soils. *Pestic. Sci.* 55: 923–934.
- Van der Werf H.M.G. 1996. Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agric. Ecosyst. Environ.* 60: 81–96.
- Vink J.P.M., Nortersheuser P., Richter O., Dieckkruger B., Groen K.P. 1994. Modelling the microbial breakdown of pesticides in soil using a parameter estimation technique. *Pestic. Sci.* 40: 285–292.
- Walker A. 1974. A simulation model for prediction of herbicide persistence. *J. Environ. Quality* 3: 396–401.
- Walker A., Brown P.A. 1985. The relative persistence in soil of five acetanilide herbicides. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 34: 143–149.