

Metamitron decay in soil depending on herbicide formulation and application method

Rozkład metamitronu w glebie w zależności od formulacji i sposobu aplikacji herbicydu

Mariusz Kucharski, Jerzy Sadowski, Justyna Trajdos

Summary

The aim of the studies was to determine the influence of herbicide formulation and application method on metamitron decay in soil. Experiment was carried out in the laboratory conditions (plant growth chamber). Metamitron was applied in three variants as: monocomponent herbicide (A), as monocomponent herbicide in tank mixture with herbicide containing ethofumesate, desmedipham and phenmedipham (B) and as multicomponent herbicide containing four active components (listed above); (C). Concentration of metamitron was the same in all variants. Soil samples were taken for the analyses 1 hour (initial concentration) and 2, 4, 8, 16, 32 and 64 days after treatment. Metamitron residue was analysed using GC/MS. Good linearity was found between logarithmic concentration of metamitron residues and time. The formulation and application method influenced on the metamitron decay in soil. For the variant A the DT_{50} value amounted to 19 days. Application of metamitron as a tank mixture (variant B) slowed down the degradation of metamitron in soil – DT_{50} amounted to 23 days. The DT_{50} value of metamitron applied in variant C was the smallest and amounted to 17 days.

Key words: degradation, metamitron, soil, herbicide formulation, multicomponent herbicide

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu formulacji i sposobu aplikacji herbicydów na rozkład metamitronu w glebie. Doświadczenia prowadzono w warunkach kontrolowanych (komora klimatyczna). Metamitron aplikowano w trzech wariantach, jako: (1) herbicyd jednoskładnikowy (A), (2) mieszaninę zbiornikową – herbicyd zawierający metamitron + herbicyd trójskładnikowy zawierający etofumesat, desmedifam i fenmedifam (B) oraz w wariacie (C) – metamitron; (3) składnik czynny herbicydu wieloskładnikowego (zawierającego wszystkie cztery składniki czynne). Próbkę gleby do analiz pobierano 1 godzinę po opryskiwaniu (stężenie początkowe), a następne po 2, 4, 8, 16, 32 i 64 dniach po aplikacji herbicydów. Pozostałości metamitronu oznaczano metodą chromatografii gazowej GC/MS. Wyznaczone krzywe rozkładu opisano matematycznie. Najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu uzyskano stosując kinetyczne równanie reakcji pierwszego rzędu. Czas połowicznego rozkładu DT_{50} metamitronu zastosowanego samodzielnie (A) wyniósł 19 dni. W przypadku obiektu B, czas DT_{50} był dłuższy o 4 dni (w porównaniu do obiektu A) i wyniósł 23 dni, natomiast w doświadczeniu, gdzie zastosowano herbicyd wieloskładnikowy (C), czas ten był krótszy i wyniósł 17 dni.

Słowa kluczowe: dynamika rozkładu, metamitron, gleba, formulacja herbicydu, herbicyd wieloskładnikowy

Institut 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

Równolegle z wprowadzaniem chemicznych metod ochrony roślin, następował rozwój badań związanych z oceną wpływu nowych technologii zwalczania agrofagów na środowisko glebowe, wodne oraz pozostałości w plonie. Wyniki tych badań okazały się niekorzystne, a poinformowanie o tym świata nauki, ekologów i szerokiej opinii społecznej spowodowało zmianę w podejściu do ochrony roślin (Carson 1962). W ostatnim dwudziestolecu wprowadzono szereg uregulowań prawnych (Dyrektywa UE 1991, 2009). Zaistniałe zmiany prawne, jak również duża presja środowisk związanych z ruchem ekologicznym spowodowały wycofanie z rynku wielu substancji aktywnych środków ochrony roślin, które mogły stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi i środowiska. W przypadku części substancji aktywnych zostały wprowadzone obostrzenia polegające na zredukowaniu ich dawki. Dla zachowania wysokiej skuteczności wzmożono badania nad stosowaniem mieszanin herbicydowych, produkcją nowych środków wieloskładnikowych i wykorzystaniem właściwości adiuwantów. Przykładem opisanych zmian może być metamitron, substancja aktywna z grupy triazynonów, stosowana od wielu lat w środkach chwastobójczych do ochrony plantacji buraka. Początkowo metamitron stosowano w zabiegach przedwiosennych w dawce 3,5–4,9 kg/ha. Obecnie substancję tę aplikuje się w systemie zabiegów dzielonych (3–4 zabiegi w sezonie), a dawka jednorazowa nie przekracza 0,7 kg/ha. Dla ułatwienia aplikacji, zamiast stosowania mieszaniny zbiornikowej kilku różnych herbicydów, opracowano formułą zawierającą 4 składniki aktywne, a całkowita dawka metamitronu (aplikacja w systemie dawek dzielonych) nie przekracza 0,9 kg/ha. Takie rozwiązania przyczyniły się do znaczącej redukcji zużycia środków ochrony roślin i ograniczenia ich negatywnego wpływu na środowisko, przy zachowaniu wysokiej skuteczności chwastobójczej (Kucharski i wsp. 2008; Kucharski 2009).

Celem pracy było określenie wpływu stosowania herbicydów wieloskładnikowych (kilka substancji aktywnych w formie jednego preparatu) i mieszanin herbicydowych (mieszanie kilku preparatów w zbiorniku opryskiwacza) na rozkład pojedynczej substancji aktywnej (metamitronu).

Materiały i metody / Materials and methods

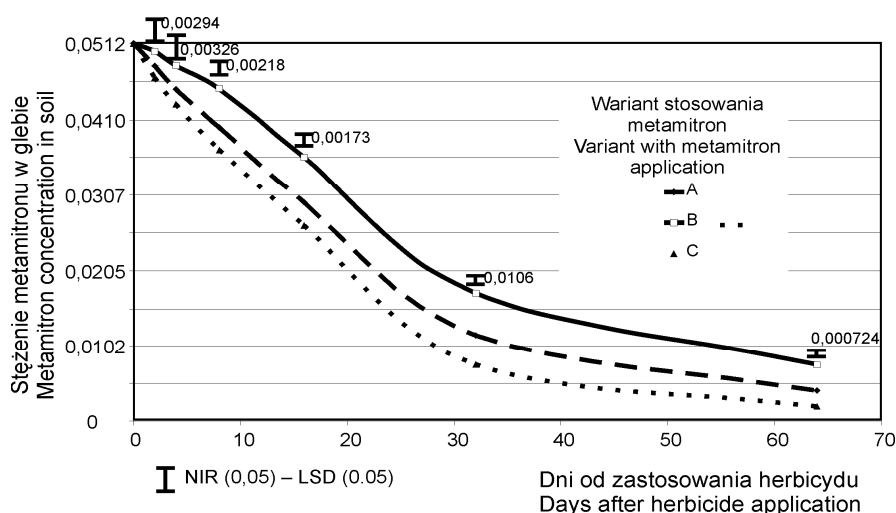
Doświadczenie przeprowadzono w komorze klimatycznej w warunkach kontrolowanych: temperatura 19°C – dzień (16 godzin), 10°C – noc (8 godzin), natężenie światła 12000 luksów. Glebę do badań, wolną od pozostałości stosowanych w doświadczeniu substancji aktywnych, pobrano z warstwy 0–15 cm, z pola uprawnego zlokalizowanego w okolicach Wrocławia. W laboratorium przeprowadzono podstawowe badania gleby ustalając jej charakterystykę (pH = 5,8; C_{org} = 1,12%; udział frakcji ilowej/pyłowej/piaskowej = 35/28/37%). Pobraną glebę rozdrobniono, wymieszano, a następnie przesiano przez sito. Glebę doprowadzono do wilgotności 60% maksymalnej pojemności wodnej (mpw) i w trakcie trwania doświadczenia utrzymywano jej stały poziom. W 28 doniczkach (7 pobrań × 4 powtórzenia) o wymiarach: Φ = 60 mm i wysokości = 55 mm umieszczono po około 200 g gleby. Po dwóch dniach od umieszczenia próbek gleby w komorze klimatycznej dokonano aplikacji herbicydów zgodnie ze schematem (tab. 1). Stężenie metamitronu przyjęto na podstawie dawki herbicydu wieloskładnikowego Betanal Quatro 380 SE. Dawki pozostałych herbicydów dobrano w taki sposób, że stężenia poszczególnych substancji aktywnych odpowiadały stężeniu w preparacie wieloskładnikowym (tab. 1).

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 pobierano do analizy w przyjętych odstępach czasowych. Pierwsze próbki pobrano 1 godzinę po opryskiwaniu (stężenie początkowe). Następne próbki pobierano 2, 4, 8, 16, 32 i 64 dni po aplikacji herbicydów. Pozostałości metamitronu w glebie oznaczano metodą chromatografii gazowej GC. Próbkę gleby poddano ekstrakcji mieszaniną acetonu i chlorku metylenu w stosunku 1:1 (v/v). Uzyskany ekstrakt odparowano, a następnie dodano metanol i poddano oczyszczaniu metodą reekstrakcji chlorkiem metylenu. Otrzymany ekstrakt odparowano, a suchą pozostałość rozpuszczono w metanolu i poddano oznaczeniu chromatograficznemu na chromatografie gazowym Varian CP-3800 z detektorem EC.

Tabela 1. Schemat doświadczenia

Table 1. Experiment scheme

Obiekt Treatment	Zastosowane herbicydy Herbicide	Zawartość substancji aktywnych w preparacie Content of active substance [g/l]	Dawka herbicydu Herbicide dose [l/ha]	Uwagi Remarks
A	Goltix 700 SC	metamitron = 700	0,29	herbicyd jednoskładnikowy monocomponent herbicide
B	Goltix 700 SC + Betanal Progress AM 180 EC	metamitron = 700 phenmedipham = 60 desmedipham = 60 ethfumesate = 60	0,29 1,0	mieszanina zbiornikowa dwóch herbicydów tank-mix of 2 herbicides
C	Betanal Quatro 380 SE	metamitron = 200 phenmedipham = 60 desmedipham = 60 ethfumesate = 60	1,0	herbicyd wieloskładnikowy multicomponent herbicide



Rys. 1. Rozkład metamitronu w glebie

Fig. 1. Metamitron degradation in soil

W statystycznym opracowaniu wyników użyto metody analizy wariancji dla doświadczeń w układzie losowanych bloków. Istotność różnic testowano wykorzystując pół-przedział ufności Tukeya, a najmniejszą istotną różnicę (NIR) podano dla poziomu ufności wynoszącego 0,05. Obliczenia wykonane zostały w programie Statgraphics Centurion. Wartości obliczonych NIR dla poszczególnych grup próbek przedstawiono graficznie w postaci pionowych słupków i umieszczono na wykresie.

Wyniki i dyskusja / Results and discussion

Na podstawie wyników analiz wykreślono zależność stężenia substancji aktywnej od czasu, czyli tzw. dynamikę rozkładu w glebie. Wyznaczone krzywe rozkładu opisano matematycznie. Najlepsze dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu uzyskano stosując równanie funkcji wykładniczej, a dokładniej, kinetyczne równanie reakcji pierwszego rzędu. O dobrym wyborze równania świadczy wysoki współczynnik korelacji R^2 wynoszący około 0,99. Taki wybór modelu przebiegu rozkładu opisują również inni autorzy (Pettygrove i Naylor 1985; Allen i Walker 1988; Ravelli i wsp. 1997; Cuevas i wsp. 2007).

Stężenie początkowe metamitronu (oznaczone 1 godzinę po aplikacji herbicydu) we wszystkich badanych kombinacjach wynosiło $0,0512 \pm 0,00256$ mg/kg. Dokładny przebieg rozkładu metamitronu w glebie przedstawiono na rysunku 1. Czas połowicznego rozkładu DT_{50} (wyznaczony graficznie) metamitronu zastosowanego samodzielnie (Obiekt A), w tych warunkach, wyniósł 19 dni. Stosowanie metamitronu w mieszaninie zbiornikowej z herbicydem Betanal Progress AM 180 EC (Obiekt B) oraz jako jeden ze składników aktywnych herbicydu wieloskładnikowego Betanal Quatro 380 SE (Obiekt C) wpłynęło na przebieg rozkładu metamitronu w glebie. W przypadku obiektu B, czas połowicznego rozkładu DT_{50} był dłuższy o 4 dni (w porównaniu do obiektu A) i wyniósł 23 dni. Natomiast w doświadczeniu, gdzie zastosowano herbicyd wieloskładnikowy (Obiekt C), czas ten był krótszy i wyniósł 17 dni.

Podobne różnice w szybkości rozkładu metamitronu obserwowano do czasu zakończenia doświadczenia. W 64 dniu od aplikacji herbicydów stężenie nierozłożonego metamitronu wynosiło: dla obiektu A = 0,0041; B = 0,0077; C = 0,0020 mg/kg, co stanowiło odpowiednio: 8; 15 i 4% wartości stężenia początkowego.

Począwszy od 8 dnia od aplikacji herbicydów, różnice w przebiegu rozkładu metamitronu w zależności od sposobu jego aplikacji były istotne statystycznie.

Na podstawie wyznaczonych równań opisujących krzywe rozkładu wyliczono wartości DT_{50} (tab. 2). Wartości te różniły się od tych, które wyznaczono graficznie, szczególnie w przypadku gorszego dopasowania równania do danych eksperymentalnych.

Tabela 2. Równania krzywych rozkładu metamitronu w glebie oraz wartości DT_{50} Table 2. Equations for metamitron degradation curves and values of DT_{50}

Obiekt Object	Równanie krzywej rozkładu (dla wartości średnich) Equation of degradation curve (for average values)	DT_{50} [dni] – [days]	
		wyznaczony graficznie graphically determined	obliczony z równania calculated from equation
A	$C_t = 0,0524 e^{-0,0409 t}$ $R^2 = 0,991$	19	16,9
B	$C_t = 0,0540 e^{-0,0311 t}$ $R^2 = 0,989$	23	22,3
C	$C_t = 0,0526 e^{-0,0520 t}$ $R^2 = 0,988$	17	13,3

C_t – stężenie po czasie „t”, „t” – concentration at time „t”, R^2 – współczynnik korelacji – correlation coefficient

Wartości DT_{50} uzyskane w eksperymencie były zbliżone z danymi literaturowymi (Tomlin 2006). W przeprowadzonym doświadczeniu zaobserwowano wpływ sposobu aplikacji (pojedynczy herbicyd, mieszanina dwóch herbi-

cydów i herbicyd wieloskładnikowy) na szybkość rozkładu w glebie. Dodatki składające się na formułację produktu mają duży wpływ na aktywność biologiczną i chemiczną składnika aktywnego, co powoduje, że herbicydy zawierające tę samą substancję aktywną, a różną formułację, mogą wykazywać odmienną skuteczność działania i zachowanie się w środowisku (Johnson i wsp. 1989; Sopena i wsp. 2008, 2009). W przypadku stosowania mieszanin herbicydów mamy do czynienia ze zjawiskiem antagonizmu lub synergizmu (Domaradzki 2000). W omawianym doświadczeniu, badając mieszaniny dwóch herbicydów, obserwuje się antagonizm polegający na spowolnieniu rozkładu. W przypadku herbicydu wieloskładnikowego jedna formułacja nie powoduje podobnych efektów. W skład herbicydu wieloskładnikowego, oprócz substancji aktywnych, wchodzi odpowiednio komponowane mieszaniny substancji powierzchniowo czynnych, adiuwantów olejowych i innych substancji wpływających na biologiczną aktywność i trwałość herbicydu. Różnorodny wpływ dodatku substancji organicznych, olejów roślinnych, związków mineralnych i surfaktantów na retencję, mobilność i trwałość herbicydu w glebie został opisany przez wielu autorów (Kucharski 2003; Koskinen i wsp. 2006; Todoruk i Langford 2006; Kaushik i Neera 2007; Cao i wsp. 2008; Kucharski i Sadowski 2009).

Wnioski / Conclusion

1. Metamitron należy do grupy związków o średniej trwałości, jego czas połowicznego rozkładu (DT_{50}) w glebie, w warunkach prowadzenia doświadczenia wyniósł 17–23 dni.
2. Graficzne odwzorowanie przebiegu rozkładu metamitronu w glebie ma postać krzywej wykładniczej, a najlepsze dopasowanie matematyczne ma postać kinetycznego równania reakcji chemicznej pierwszego rzędu.
3. Aplikacja metamitronu (herbicyd Goltix 700 SC) w mieszaninie z herbicydem Betanal Progress AM 180 EC powodowała spowolnienie rozkładu metamitronu, a czas połowicznego rozkładu wzrósł o 4 dni w porównaniu do obiektu gdzie stosowano sam metamitron ($DT_{50} = 19$ dni).
4. Aplikacja metamitronu w postaci herbicydu wieloskładnikowego (Betanal Quatro 380 SE) powodowała przyspieszenie rozkładu metamitronu w porównaniu do obiektu, gdzie stosowano sam metamitron, a czas połowicznego rozkładu wyniósł 17 dni.

Literatura / References

- Allen R., Walker A. 1988. Effects of microbial inhibitors on the degradation rates of metamitron, metazachlor and metribuzin in soil. *Pestic. Sci.* 22: 297–305.
- Carson R. 1962. Silent Spring. Houghton Mifflin, USA, 368 pp.
- Cao J., Guo H., Zhu H.M., Jiang L., Yang H. 2008. Effects of SOM, surfactant and pH on the sorption-desorption and mobility of prometryne in soils. *Chemosphere* 70 (11): 2127–2134.
- 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.
- Domaradzki K. 2000. Ocena wpływu antagonizmów zachodzących pomiędzy komponentami mieszanek herbicydowych na ich skuteczność chwastobójczą. *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin* 40 (2): 824–827.
- Dyrektywa 91/414/EWG z dnia 15 lipca 1991 dotycząca wprowadzania do obrotu środków ochrony roślin. *Dz. U. WE*, L 230/1 z dn. 19.08.1991, 32 ss.
- Dyrektywa 2009/128/WE z dnia 21 października 2009 ustalająca ramy wspólnego działania na rzecz zrównoważonego stosowania pestycydów. *Dz. U. WE*, L 309/71 z dn. 24.11.2009, 71 ss.
- Johnson M.D., Wyse D.L., Lueschen W.E. 1989. The influence of herbicide formulation on weed control in four tillage systems. *Weed Sci.* 37 (2): 239–249.
- Kaushik M., Neera S. 2007. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soil. *Chemosphere* 66 (4): 630–638.
- Koskinen W.C., Calderon M.J., Rice P.J., Cornejo J. 2006. Sorption-desorption of flucarbazone and propoxycarbazon and their benzenesulfonamide and triazolinone metabolites in two soils. *Pest Manage. Sci.* 62 (7): 598–608.
- Kucharski M. 2003. Influence of herbicide and adjuvant application on residues in soil and plant of sugar beet. *J. Plant Prot. Res.* 43 (3): 225–232.
- Kucharski M. 2009. Changes in application system – influence on herbicides residue in soil and sugar beet roots. *J. Plant Prot. Res.* 49 (4): 385–389.
- Kucharski M., Domaradzki K., Wujek B. 2008. Micro-rates of herbicides used in sugar beet crop - influence on herbicide residues level in roots and soil. *Pestycydy/Pesticides* (3–4): 63–69.
- Kucharski M., Sadowski J. 2009. Degradation of ethofumesate in soil under laboratory conditions. *Pol. J. Environ. Stud.* 18 (2): 243–247.
- Pettygrove D.R., Naylor D.V. 1985. Metribuzin degradation kinetics in organically amended soil. *Weed Sci.* 33 (2): 267–270.
- Ravelli A., Pantani O., Calamai L., Fust P. 1997. Rates of chlorsulfuron degradation in three Brazilian oxisols. *Weed Res.* 37: 51–59.
- Sopena F., Maqueda C., Morillo E. 2008. Influence of soil characteristics and formulation on alachlor dissipation in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 72 (3): 767–774.
- Sopena F., Maqueda C., Morillo E. 2009. Formulation affecting alachlor efficacy and persistence in sandy soils. *Pest Manage. Sci.* 65: 761–768.
- Todoruk T.R., Langford C.H. 2006. Sorption of a xenobiotic contaminant in clean and petroleum-contaminated soil: roles of water and xenobiotic size. *Environ. Chem.* 3 (2): 124–131.
- Tomlin C.D.S. 2006. Metamitron. p. 685–686. In: „The Pesticide Manual” (C.D.S. Tomlin, ed.). BCPC Publication: Alton-Hampshire, UK, 1349 pp.