

Andrzej GREGORCZYK<sup>1</sup>, \*Maria SWARCEWICZ<sup>2</sup>, Paweł SĘDŁAK<sup>3</sup>

## OCENA MODELU REAKCJI I RZĘDU DO OPISU DEGRADACJI LINURONU W GLEBIE

### THE EVALUATION OF THE FIRST-ORDER REACTION MODEL TO THE DESCRIPTION OF DEGRADATION LINURON IN THE SOIL

<sup>1</sup>Katedra Agronomii, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

<sup>2</sup>Zakład Syntezy Organicznej i Technologii Leków, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

<sup>3</sup>Katedra Inżynierii Systemów Agrotechnicznych, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

**Abstract.** The aim of this study was to apply the single first-order kinetic model (SFO) to the investigation of linuron degradation (pure and in the mixture with other pesticides – thiametoxam and mancozeb) in light and medium soil. Coefficients of the exponential model were determined – after logarithmic transformation – from the least squares linear regression. The single first-order reaction kinetic model turned out to be applicable to the degradation of linuron in soil (determination coefficient  $R^2 \geq 92.7\%$ ). In light soil, the rate of degradation was higher comparing to medium soil. The  $T_{50}$  values (half-life time) amounted to 36.1–49.2 days for the herbicide alone and ranged from 71.5 to 73.5 days for linuron in the mixture. Regardless of the type of soil, linuron in the mixture degraded much slower than the pure herbicide.

**Słowa kluczowe:** degradacja, gleba, herbicyd, linuron, model matematyczny.

**Key words:** degradation, herbicide, linuron, mathematical model, soil.

## WSTĘP

W ostatnich latach wśród środków ochrony roślin grupa herbicydów fenyloamocynowych zwraca szczególną uwagę ze względu na ich toksyczne i kancerogenne właściwości. Ponadto te substancje wymagają czasu od kilku tygodni do kilku miesięcy aby zaniknąć w środowisku. W polskim rolnictwie często używanym herbicydem fenyloamocynowym jest linuron, którego oddziaływanie na rośliny i glebę jest nadal przedmiotem badań (Anyszka i Dobrzański 2006, Anyszka i Elkner 2007, Kucharski i Urbanowicz 2008, Sowiński i in. 2010). Linuron [3-(3,4-dichlorofenylo)-1-metoksy-1-metyloamocyn] jest skuteczną w niszczeniu chwastów, selektywną pochodną *N*-metoksy-*N*-metylofenylamocyn, jednak bardzo toksyczną (Usoroh i Hance 1974, Review report 2002), zwłaszcza dla organizmów wodnych (Orme i Kegley 2011). Linuron, jako herbicyd hydrofobowy, był wykrywany w zbiornikach wodnych i w wodzie gruntowej (Sánchez-Camazano i in. 2000). Wiadomo, że stosowanie

---

\* Adres do korespondencji – Corresponding author: dr hab. Maria Swarczewicz, prof. ZUT, Zakład Syntezy Organicznej i Technologii Leków, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, e-mail: Maria.Swarzewicz@zut.edu.pl.

herbicydu z wybranymi ksenobiotykami może silnie modyfikować przebieg degradacji substancji aktywnej w glebie (Kucharski 2003, Kucharski i Sadowski 2009, Swarczewicz i Gregorczyk 2012). Interesującym zagadnieniem okazuje się współdziałanie linuronu w postaci ciekłej mieszaniny z innymi środkami ochrony roślin, np. insektycydami czy fungicydami (Fogg i in. 2003). Dlatego postawiona w niniejszej pracy hipoteza badawcza jest następująca: model kinetyczny reakcji I rzędu jest odpowiedni do opisu degradacji linuronu w glebie, także w mieszaninie z innymi pestycydami.

Insektycyd tiametoksam (3-((2-chloro-5-tiazolilo)metylo)tetrahydro-5-metylo-*N*-nitro-4*H*-1,3,5-oksadiazyno-4-imina) jest zaliczany do neonikotynoidów i wykazuje działanie kontaktowe, żołądkowe i systemiczne. Fungicyd mankozeb jest kompleksem cynku z polimerycznym etylenobis(ditiokarbaminianem) manganawym. Mankozeb w glebie ulega przemianom do etylenotiomocznika (ETU), etylenomocznika (EU) i siarczku etylenobisizotiocyanianu (EBIS).

Rozkład związku organicznego na drodze chemicznej, biochemicznej czy fotochemicznej można wyrazić kinetycznym równaniem reakcji pierwszego rzędu (kiedy szybkość rozkładu jest w przybliżeniu proporcjonalna do stężenia) (FOCUS 2006, Kah i in. 2007, Shaner i in. 2007).

$$-dC/dt = kC \quad (1)$$

gdzie:  $C$  – jest stężeniem substancji czynnej,

$t$  – jest czasem (w dniach),

$k$  – jest stałą szybkości reakcji ( $d^{-1}$ ).

Forma całkowa równania (1) daje malejącą wykładniczą funkcję postaci:

$$C(t) = C_0 \exp(-kt) \quad (2)$$

Gdzie:  $C_0$  – stężenie początkowe,  $C_0 = C(0)$ .

Ważną wielkością jest czas, po którym aktualne stężenie herbicydu zmniejszy się do połowy początkowej wartości (tzw. czas połowicznego zaniku)  $T_{50}$ :

$$T_{50} = \ln 2/k \quad (3)$$

Czas, po którym stężenie początkowe spadnie do 10% początkowej wartości, jest równy:

$$T_{90} = \ln 10/k \quad (4)$$

Celem pracy było zastosowanie prostego modelu reakcji kinetycznej I rzędu do opisu rozkładu linuronu oraz jego mieszaniny z tiametoksamem i mankozebem w glebie lekkiej i średniej, a także ocena dopasowania tej funkcji do danych doświadczalnych.

## MATERIAŁ I METODY

Substancją czynną w laboratoryjnym doświadczeniu był linuron (Linurex 500 S.C., Makhteshim Agan Industries Ltd), a także jego mieszanina z insektycydem tiametoksamem (Actara 25 WG, Syngenta Crop Protection AG) i fungicydem mankozebem zawierającym 20% manganu i 2,5% cynku (Indofil 80 WP, Arysta LifeSciences).

Do badań użyto gleby lekkiej i średniej. Gleba lekka zawierała 72% piasku, 16% pyłu, 12% części spławialnych, 1,7% materii organicznej, pH wynosiło 6,4. Gleba średnia o pH = 6,3 miała następujący skład: 40% piasku, 34% pyłu, 26% części spławialnych, 1,5% materii organicznej. Te dwa rodzaje gleby są często użytkowane rolniczo, a wymienione cechy charakteryzują poziom 0–10 cm.

Do próbki o masie 450 g każdego rodzaju gleby dodano linuron w takiej ilości, aby po wymieszaniu uzyskać stężenie  $2,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . W drugim wariancie, oprócz linuronu, do gleby dodano tiametoksam, uzyskując końcowe stężenie  $10,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  i mankozeb ( $2,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Próby ze wszystkich kombinacji (2 x 2) – w trzech replikacjach – przechowywano w szklanych

słojach w stałych warunkach wilgotności 60% mpw gleby i temperatury 22°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ), które kontrolowano raz w tygodniu. Trzy 50-gramowe próbki gleby z każdej kombinacji były brane do analizy. Pomiary stężenia linuronu w glebie wykonano w dniu rozpoczęcia doświadczenia i po 10, 20, 30, 40, 70, 90 dniach po aplikacji, w trzech powtórzeniach. Substancję aktywną oznaczano metodą chromatografii cieczowej (HPLC), używając chromatografu Waters 600E z detektorem PDA (UV) i kolumną Waters Nova Pack C18. Prowadzono elucję izokratyczną w układzie odwróconych faz. Jako fazę ruchomą zastosowano mieszaninę metanolu i wody (80 : 20). Pomiary prowadzono dla długości fali 249 nm. Akwizycję i obróbkę danych przeprowadzono z użyciem programu HP Waters Millenium Software. Granica oznaczalności metody wynosiła  $0,012 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , odzysk metody wynosił 82,2% ( $\pm 8\%$ ) ( $\pm \text{RSD}$ ), a granica wykrywalności  $0,005 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Współczynniki modelu matematycznego zanikania substancji obliczono po uprzedniej linearyzacji równania (2) za pomocą transformacji logarytmicznej:

$$\ln C(t) = \ln C_0 - kt \quad (5)$$

Oceny parametrów równania (5) znaleziono metodą najmniejszych kwadratów, dostępną w pakiecie Statistica<sup>®</sup>9.0 (Stanisz 2007). Parametry strukturalne funkcji degradacji weryfikowano testem *t*-Studenta na poziomie istotności  $\alpha = 0,01$ . Za miarę zgodności aproksymacji krzywych estymowanych do danych doświadczalnych przyjęto współczynnik determinacji liniowej oraz współczynnik determinacji liczony jako iloraz wariancji wyjaśnionej przez model do całkowitej zmienności. Kluczowe w procesach degradacji substancji końcowe czasy rozpadu obliczono według wzorów (3) i (4).

## WYNIKI I DYSKUSJA

W tabeli 1 przedstawiono oceny parametrów stężenia początkowego  $C_0$ , stałej szybkości reakcji  $k$  oraz wartości końcowych punktów czasowych  $T_{50}$  i  $T_{90}$ . Wartości czasu półtrwania samego linuronu są znacznie mniejsze dla gleby lekkiej niż średniej. Zawarte w tabeli wartości współczynników determinacji świadczą o trafnym doborze modelu matematycznego oraz o nieco lepszym dopasowaniu funkcji teoretycznej do danych eksperymentalnych dla samego linuronu ( $R^2 = 97,5\text{--}99,5\%$ ) niż dla jego mieszaniny ( $R^2 = 92,7\text{--}95,4\%$ ).

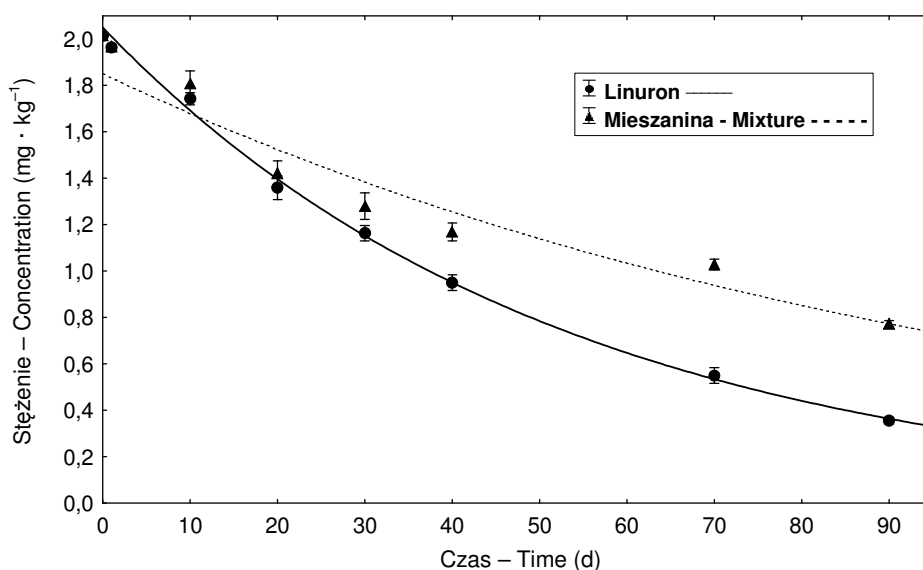
Tabela 1. Współczynniki estymowanej funkcji degradacji i obliczone końcowe czasy rozpadu linuronu w glebie

Table 1. Coefficients of estimated degradation function and calculated endpoints of degradation time of linuron in soil

Rodzaj gleby Soil type	Wariant Variant	Współczynnik – Coefficient					
		$C_0$ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$k \pm \text{SE}$ ( $10^{-3} \text{ d}^{-1}$ )	$T_{50}$ (d)	$T_{90}$ (d)	$r^2$	$R^2$ (%)
Lekka Light	Linuron	2,05	$19,20 \pm 0,59$	36,1	120,0	0,996	99,5
	Mieszanina Mixture	1,85	$9,69 \pm 0,57$	71,5	237,6	0,938	92,7
Średnia Medium	Linuron	1,87	$14,1 \pm 0,44$	49,2	163,2	0,982	97,5
	Mieszanina Mixture	1,93	$9,50 \pm 0,48$	73,5	244,0	0,954	95,4

$C_0$  – stężenie początkowe – initial concentration, SE – błąd standardowy – standard error,  $k$  – stała szybkości reakcji – reaction rate constant,  $r^2$  – współczynnik determinacji liniowej – linear determination coefficient,  $R^2$  – współczynnik determinacji – determination coefficient,  $T_{50}$ ,  $T_{90}$  – końcowe czasy rozpadu – endpoints of degradation time.

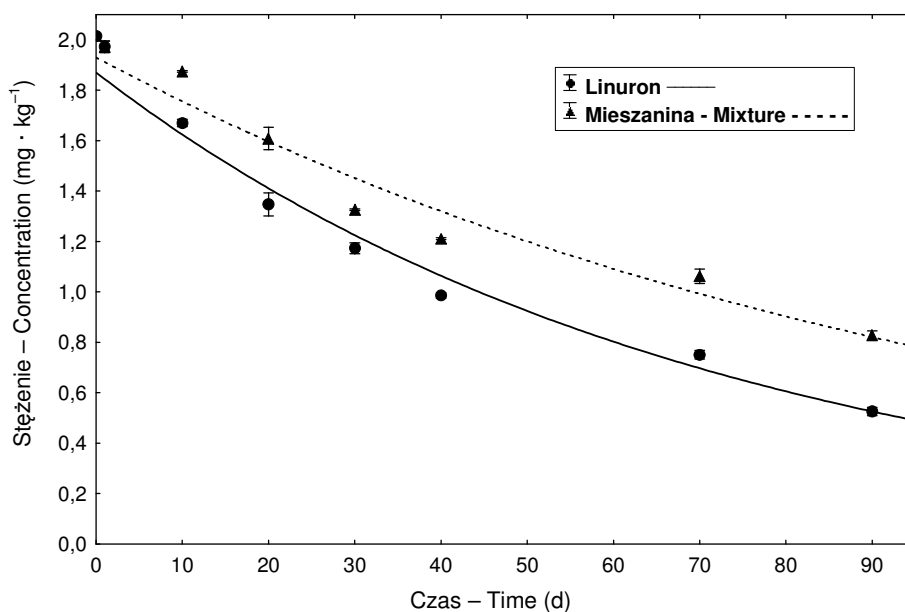
Z rysunku 1 wynika, że szybkość zanikania samego linuronu jest wyraźnie większa już od początku eksperymentu aż do około 70. dnia, kiedy prędkości zaniku samego linuronu i linuronu w mieszaninie stają się niemal jednakowe.



Rys. 1. Kinetyczne krzywe degradacji linuronu w glebie lekkiej. Symbole oznaczają średnie z trzech powtórzeń i odchylenia standardowe

Fig. 1. Kinetic curves of linuron degradation in light soil. Symbols represent the means of three replications and standard deviations

Na podstawie krzywych degradacji na rysunku 2 można stwierdzić szybsze zanikanie samego linuronu już od samego początku doświadczenia.



Rys. 2. Kinetyczne krzywe degradacji linuronu w glebie średniej. Symbole oznaczają średnie z trzech powtórzeń i odchylenia standardowe

Fig. 2. Kinetic curves of linuron degradation in medium soil. Symbols represent the means of three replications and standard deviations

Prace Wybieralskiego i in. (2000) oraz Swarcewicz i in. (2003) wykazały, że mankozeb i jego mieszanina z insektycydami: bromfenwinfossem, diazinonem i metribuzinem modyfikowały fizjologiczne procesy respiracji i nityfikacji w glebie lekkiej. Z kolei mieszanina: pendimetaliny, tiametoksamu i mankozebu istotnie hamowała szybkość rozpadu herbicydu (Swarcewicz i Gregorczyk 2012). Sugeruje to wpływanie fungicydów na biodegradację innych pestycydów w glebie oraz że mikrobiologiczny rozpad herbicydu jest głównym czynnikiem zachowania się mieszaniny pestycydów w kompleksie glebowym. To stwierdzenie jest także potwierdzeniem wniosków z prac Hance (1973, 1974) oraz Sniegowskiego i in. (2011). Ze wstępnych badań wynika, iż gwałtowny spadek szybkości rozpadu głównego herbicydu nie jest powodowany przez dodatek do niego innych herbicydów (Beulke i in. 2005). Wymaga to jednak prowadzenia bardziej zaawansowanych doświadczeń w tym zakresie. Niniejsza praca zawiera wyniki wstępnych eksperymentów laboratoryjnych degradacji linuronu (samego i w mieszaninie) w dwóch rodzajach gleby, które jednak wymagają weryfikacji w warunkach polowych.

Wszystkie trzy badane środki ochrony roślin mogą być stosowane w uprawie ziemniaka. Nierzadkie są przypadki stosowania na rośliny uprawne różnych typów środków ochrony roślin (insektycydów, herbicydów, fungicydów), w krótkich odstępach czasu podczas jednego sezonu wegetacyjnego. Powstające wtedy w glebie samoistne mieszaniny ksenobiotyków mogą wchodzić w interakcję ze środowiskiem glebowym, co często ma wpływ na procesy tam zachodzące. To było między innymi powodem podjęcia badań nad mieszaniną linuronu, tiometoksamu i mankozebu.

Czasami wyniki badań laboratoryjnych z degradacją wybranych herbicydów w glebie są wykorzystywane do symulacji komputerowych (Walker i Zimdahl 1981, Beulke i in. 2000). Dalsze prace nad trwałością środków ochrony roślin w różnych kombinacjach powinny przyczynić się do poznania mechanizmów degradacji herbicydów w glebie i stworzyć wzorce kontroli zaniku pestycydów w agrocenozie. Jednym ze sposobów rozwiązania tego problemu jest budowa modeli matematycznych rozpadu substancji czynnej w glebie.

Prosta kinetyczna teoria nieodwracalnej reakcji I rzędu często sprawdza się w praktyce i stanowi dobry punkt wyjściowy do oszacowania stałej szybkości reakcji chemicznej w innych modelach rozpadu substancji (Swarcewicz i in. 2007, Włodarczyk i in. 2009, Gregorczyk i Swarcewicz 2012). Zaletą modelu reakcji I rzędu jest także łatwość linearyzacji tej funkcji transformacją logarytmiczną i możliwość wyznaczenia estymatorów jej parametrów metodami analitycznymi (symbolicznymi).

## WNIOSKI

1. Stwierdzono adekwatność zastosowania prostego modelu reakcji I rzędu do badania procesów zanikania linuronu w glebie.
2. W badanej glebie lekkiej następuje szybsze zanikanie linuronu niż w glebie średniej.
3. Niezależnie od rodzaju badanej gleby, linuron w mieszaninie z tiametoksamem i mankozebem rozkłada się znacznie wolniej niż sam herbicyd.

## PIŚMIENNICTWO

- Anyszka Z., Dobrzański A.** 2006. Dzielone dawki linuronu jako element integrowanej ochrony przed chwastami pora z rozsady. *Postępy Ochr. Rośl.* 46 (2), 158–161.
- Anyszka Z., Elkner K.** 2007. Wpływ niektórych herbicydów na plon i chemiczne cechy jakościowe marchwi typu baby carrots. *Rocz. AR Pozn. CCCLXXXIII, Ogrod.* 41, 417–420.
- Beulke S., Dubus I.G., Brown C.D., Gottesburen B.** 2000. Simulation of pesticide persistence in the field on the basis of laboratory data. A review. *J. Environ. Qual.* 29, 1371–1379.
- Beulke S., van Beinum W., Brown C.D., Mitchell M., Walker A.** 2005. Evaluation of simplifying assumptions on pesticide degradation in soil. *J. Environ. Qual.* 34, 1933–1943.
- FOCUS.** 2006. Guidance document on estimating persistence and degradation kinetics from environmental fate studies on pesticides in EU registration. Report of the FOCUS Work Group on Degradation Kinetics, EC Document Reference Sanco/10058/2005, Version 1.0. European Commission, Brussels.
- Fogg P., Boxall A.B.A., Walker A.** 2003. Degradation of pesticides in biobeds: the effect of concentration and pesticide mixtures. *J. Agric. Food Chem.* 51, 5344–5349.
- Gregorczyk A., Swarczewicz M.** 2012. Porównanie wybranych kinetycznych modeli zanikania herbicydów w glebie. *Folia Pomer. Univ. Technol. Stetin. Agric.* 239 (21), 27–34.
- Hance R.J.** 1973. The effect of nutrients on the decomposition of the herbicides atrazine and linuron incubated in soil. *Pestic. Sci.* 4, 817–822.
- Hance R.J.** 1974. Soil organic matter and the absorption and decomposition of the herbicides atrazine and linuron. *Soil Biol. Biochem.* 6, 39–42.
- Kah M., Beulke S., Brown C.D.** 2007. Factors influencing degradation of pesticide in soil. *J. Agric. Food Chem.* 55 (1), 4487–4492.
- 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., Sadowski J.** 2009. Influence of adjuvants on behavior of phenmedipham in plant and soil. *Pol. J. Agron.* 1, 32–36.
- Kucharski M., Urbanowicz J.** 2008. Badanie pozostałości linuronu i MCPA w glebie i roślinach ziemniaka. *Biul. IHAR* 248, 61–66.
- Orme S., Kegley S.** 2011. PAN Pesticide Database, Pesticide Action Network, North America. <http://www.pesticideinfo.org>, dostępny w Internecie od kwietnia 2011.
- Review report for the active substancje linuron.** 2002. [http://ec.europa.eu/sanco\\_pesticides](http://ec.europa.eu/sanco_pesticides), dostępny w Internecie od grudnia 2002.
- Sánchez-Camazano M., Sánchez-Martin M.J., Delgado-Pascual R.** 2000. Adsorption and mobility of linuron in soils as influenced by soil properties, organic amendments and surfactants. *J. Agric. Food Chem.* 48, 3018–3026.
- Shaner D.L., Henry W.B., Krutz L.J., Hanson B.** 2007. Rapid assay for detecting enhanced atrazine degradation in soil. *Weed Sci.* 55, 528–535.
- Sowiński J., Szyszkowska A., Bodararski R.** 2010. Fitotoksyczność linuronu w uprawie współzrędną kukurydzy z soją pastewną. *Postępy Ochr. Rośl.* 50 (1), 317–321.
- Stanisz A.** 2007. *Przystępny kurs statystyki, t.II.* StatSoft. Kraków.
- Sniegowski K., Bers K., Ryckeboer J., Jaeken P., Spnoghe P., Springael D.** 2011. Robust linuron degradation in on-farm biopurification systems exposed to sequential environmental changes. *Appl. Environ. Microbiol.* 77 (18), 6614–6621.
- Swarzewicz M., Gregorczyk A.** 2012. The effects of pesticide mixtures on degradation of pendimethalin in soils. *Environ. Monit. Assess.* 184 (5), 3077–3084.
- Swarzewicz M., Jurgiel-Malecka G., Włodarczyk M.** 2003. Influence of some fungicides on respiration and nitrification in the soil. *Prog. Plant Prot.* 43 (2), 181–184.

- Swarcewicz M., Skórska E., Paździoch W.** 2007. Effect of Atpolan 80 EC on atrazine residues in soil. *Pol. J. Chem. Technol.* 9 (3), 5–8.
- Usoroh N.J., Hance R.J.** 1974. The effect of temperature and water content on the rate of decomposition of the herbicide linuron in soil. *Weed Res.* 14 (1), 19–21.
- Walker A., Zimdahl R.L.** 1981. Simulation of the persistence of atrazine, linuron and metolachlor in soil at different sites in the USA. *Weed Res.* 21, 255–265.
- Włodarczyk M., Siwek H., Wybieralski J.** 2009. Wpływ wybranych adiuwantów na szybkość degradacji herbicydu flufenacet w wodach. *Zesz. Probl. Postęp. Nauk. Rol.* 540, 129–137.
- Wybieralski J., Swarcewicz M., Osumek R.** 2000. Side effects of pesticides on respiration and nitrification processes in soil. *Zesz. Probl. Postęp. Nauk. Rol.* 472, 725–730.

