

PŁYW FORMY UŻYTKOWEJ PREPARATU PESTYCYDOWEGO
NA KINETYKĘ DEGRADACJI ALFA-CYPERMETRYNY W WODACH

Małgorzata Włodarczyk

Katedra Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
ul. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin
e-mail: malgorzata.wlodarczyk@zut.edu.pl

Streszczenie. Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu formy użytkowej preparatu insektycydowego na szybkość degradacji alfa-cypermetyny w wodzie w warunkach laboratoryjnych. W doświadczeniu zastosowano dwa preparaty Alfasekt 050 SC i Alfazot 050 EC zawierające w swym składzie tą samą substancję aktywną alfa-cypermetynę. Wyniki badań wskazują, że szybkość degradacji alfa-cypermetyny w wodzie destylowanej była wolniejsza niż w wodach naturalnych o zróżnicowanym chemizmie. Najwyższe wartości czasu połowicznego zaniku TD_{50} uzyskano dla wody destylowanej a jego wartości wynoszą 185 dni dla formułacji SC i 274 dni dla formułacji EC. W przypadku wód naturalnych, czasy połowicznego zaniku alfa-cypermetyny dla formułacji SC wynoszą od 44 do 101 dni i są o 57,6-93,4% wyższe od wartości czasów połowicznego zaniku analizowanej substancji aktywnej uzyskanych dla formułacji EC. Wyliczony czas 90-procentowego zaniku wskazuje na długi okres zalegania insektycydu pyretroidowego w wodzie.

Słowa kluczowe: alfa-cypermetyna, forma użytkowa, degradacja, woda destylowana, woda naturalna

WSTĘP

Dane fabryczne charakteryzujące podatność pestycydów na rozpad, odnoszą się głównie do substancji aktywnej, a nie do ich form użytkowych. W rzeczywistości preparaty pestycydowe stanowią odpowiednio dobraną mieszaninę złożoną z jednej lub kilku substancji aktywnych, związków powierzchniowo-czynnych o właściwościach emulgujących, zwilżających i pieniających, substancji buforujących, synergetyków oraz wypełniaczy, którymi są rozpuszczalniki organiczne w przypadku preparatów typu EC (*ang. emulsifiable concentrate*) lub odpowiednie adsorbenty w przypadku preparatów typu WP (*ang. wettable powder*) (Turos-Biernacka i in. 1990). Dodatkowymi składnikami preparatów pestycydowych mogą być substancje zwiększające

wielkość kropli (*ang. thickening agents*), zmniejszające parowanie wody oraz inne dodatki zwiększające trwałość jak również zanieczyszczenia powstałe w procesie produkcji. Dlatego też bardzo często preparaty zawierające te same substancje aktywne a różniące się sposobem formułowania charakteryzują się różną trwałością i wpływem na środowisko naturalne (Kostowska i in 1992, Muliński 1996, Nowak i Nowak 1995, Beigel i in. 1999, Wybieralski 2004b).

W związku z powyższym podjęto badania, których celem było określenie wpływu formy użytkowej preparatu insektycydowego na szybkość degradacji alfa-cypermetryny w wodzie.

MATERIAŁ I METODY

W badaniach wykorzystano dwa różniące się formą użytkową preparaty insektycydowe Alfasekt 050 SC i Alfazot 050 EC, zawierające w swoim składzie tą samą substancję biologicznie czynną – alfa-cypermetrynę (rys. 1). Alfa-cypermetryna ((1*Rcis*)S i (1*Scis*)R 2 *cyjano-3 fenoksybenzylo- 3- 2,2- dichlorowinylo- 2,2 –dimetylocyklopropanokarboksylan*) należy do grupy syntetycznych pyretroidów i stanowi mieszaninę dwóch izomerów *cis* z ośmiu izomerów występujących w cypermetrynie. Zastosowane stężenie początkowe badanej substancji aktywnej wynosiło $C_0 = 25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W doświadczeniu laboratoryjnym wykorzystano wodę destylowaną oraz dwie wody powierzchniowe (A, B) i dwie wody interstycjalne (Ai, Bi). Wody naturalne pobrano w 2006 roku na terenie województwa zachodniopomorskiego. Wody A i Ai pobrano ze śródpolnego oczka wodnego w miejscowości Stobno, wody B i Bi pobrano z rowu melioracyjnego w miejscowości Sławoszewo. Wybrane parametry fizykochemiczne wód naturalnych przedstawiono w tabeli 1. Badania przeprowadzono w warunkach kontrolowanych. Wszystkie próbki przechowywano w kolbach, w klimatyzowanym pomieszczeniu z dostępem światła, w stałej temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Pomiary stężenia substancji aktywnej w wodzie wykonano w 0, 5, 10, 20, 40 i 60 dniu doświadczenia, w trzech powtórzeniach. Ekstrakcję substancji aktywnej z roztworów wodnych wykonano wg metodyki opracowanej przez Wybieralskiego i Włodarczyk 2001.

Wyniki doświadczenia laboratoryjnego opracowano wykorzystując równanie kinetyki pierwszego rzędu (równanie 1), które umożliwiło wyliczenie czasu połowicznego (równanie 2) i dziewięćdziesięcioprocentowego zaniku (równanie 3) alfa-cypermetryny w wodzie.

(1)

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$$

(2)

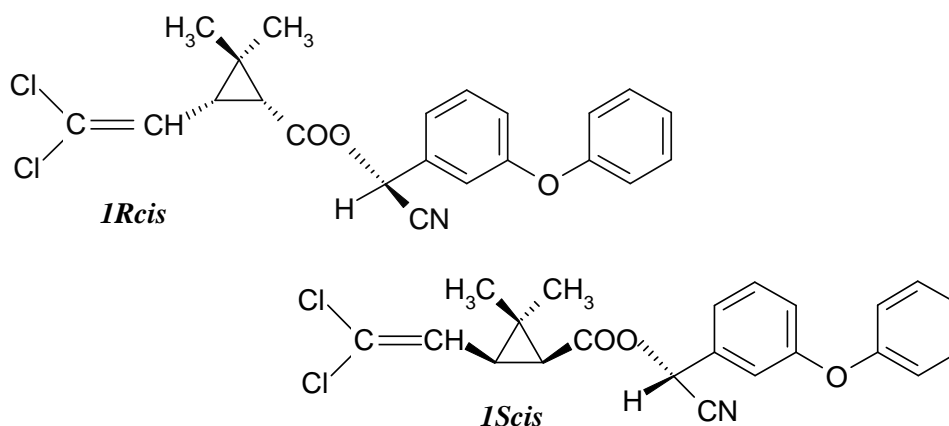
$$TD_{50} = \frac{\ln 0,5}{k}$$

(3)

$$TD_{90} = \frac{\ln 0,1}{k}$$

gdzie: C_0 – stężenie substancji w czasie $t = 0$ ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), C_t – stężenie substancji w chwili t ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), k – stała szybkości reakcji (d^{-1}), t – czas (d), TD_{50} – czas połowicznego zaniku (d), TD_{90} – czas dziewięćdziesięcioprocentowego zaniku (d).

Stałą szybkości reakcji (k) wyznaczono metodą estymacji Levenberga-Marquardta.



Rys. 1. Wzory strukturalne izomerów alfa-cypermetryny
Fig. 1. Structural formulas of alpha-cypermethrin isomers

Tabela 1. Wybrane wskaźniki chemiczne wód
Table 1. Selected chemical indicators of waters

Wskaźnik Indicator	Stobno (śródpolne oczko wodne) (mid-field kettle holes)		Sławoszewo (rów melioracyjny) (melioration ditch)		
	Miejsce pobrania Location of sampling	woda A water A	woda Ai water Ai	woda B water B	woda Bi water Bi
Twardość ogólna Total hardness ($\text{mg CaCO}_3\cdot\text{dm}^{-3}$)		269,17	318,44	468,33	477,5
Przewodnictwo Conductivity ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)		368	680	856	776
pH		7,69	7,47	7,37	7,54
NO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)		0,136	0,829	1,027	1,902
NO_2^- ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)		0,011	0,023	0,095	0,119
NH_4^+ ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)		0,334	1,050	2,348	3,871
PO_4^{3-} ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)		3,35	1,05	7,74	23,48

WYNIKI BADAŃ

W pierwszym etapie badań określono wpływ formy użytkowej na kinetykę degradacji alfa-cypermetyryny w wodzie destylowanej. Uzyskane niskie wartości stałych szybkości degradacji pyretroidu (k): 0,003 (d^{-1}) w przypadku preparatu Alfasekt 050 SC i 0,004 (d^{-1}) dla preparatu Alfazot 050 EC oraz czasy połowicznego i dziewięćdziesięcioprocentowego zaniku wynoszące odpowiednio: dla formułacji SC $TD_{50} = 247$ dni i $TD_{90} = 819$ dni oraz dla formułacji EC $TD_{50} = 185$ i $TD_{90} = 616$ dni świadczą o tym, że rozkład alfa-cypermetyryny w wodzie destylowanej jest powolny. W ostatnim 60-tym dniu doświadczenia stężenie badanej substancji w wodzie destylowanej stanowiło 87,3% stężenia początkowego dla preparatu Alfasekt 050 SC i 80,7% dla preparatu Alfazot 050 EC. Pomędzy analizowanymi kombinacjami dla wody destylowanej, w przedziale całego doświadczenia nie stwierdzono wg testu Tukey'a istotnych różnic dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$.

Tabela 2. Wartości parametrów degradacji alfa-cypermetyryny
Table 2. Degradation parameters of alpha-cypermethrin

preparat formulation	ALFASEKT 050 SC				ALFAZOT 050 EC			
	$-k$ (d^{-1})	TD_{50} (d)	TD_{90} (d)	R^2	$-k$ (d^{-1})	TD_{50} (d)	TD_{90} (d)	R^2
woda destylowana distilled water	0,003	247	819	0,773	0,004	185	616	0,894
woda/water A	0,007	101	335	0,868	0,017	42	138	0,822
woda/water Ai	0,011	60	199	0,768	0,026	26	88	0,772
woda/water B	0,012	57	190	0,784	0,035	20	65	0,767
woda/water Bi	0,016	44	146	0,787	0,046	15	50	0,771

W kolejnym etapie badań określono wpływ formy użytkowej preparatów insektycydowych na szybkość degradacji alfa-cypermetyryny w wodach naturalnych. Stwierdzono, że degradacja alfa-cypermetyryny w wodach naturalnych przebiega szybciej niż w wodzie destylowanej, co potwierdzają stałe szybkości reakcji (k) wyznaczone metodą estymacji Levenberga-Marquardta oraz wyliczone czasy zaniku za pomocą równań 2 i 3. W przypadku koncentratu stężonej zawiesiny do opryskiwania – preparatu Alfasekt 050 SC wartości parametru k w wodach natu-

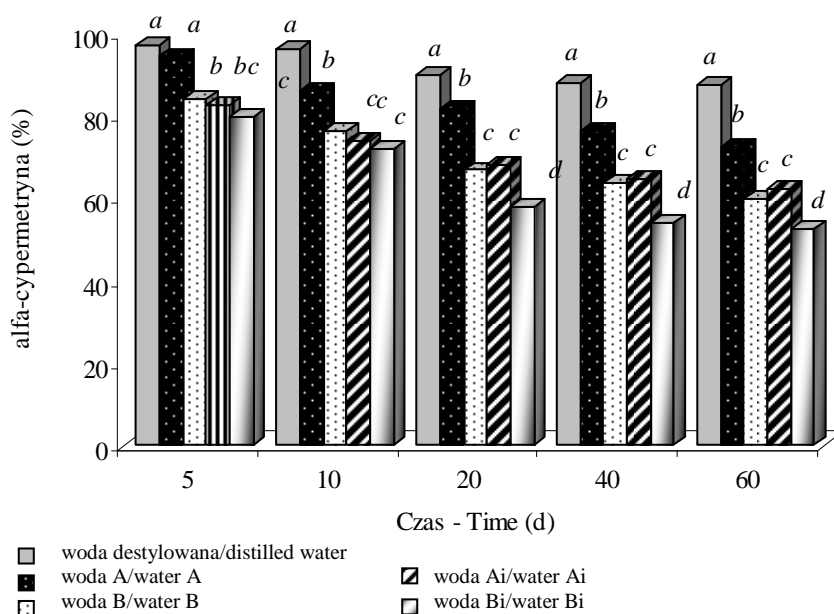
ralnych wynosiły od 0,007 do 0,016 (d^{-1}) (tab. 2) i w porównaniu do wody destylowanej parametr k wzrósł dla analizowanej formułacji SC od 146,4% do 464,3%. Równocześnie uzyskano, istotnie wyższe wartości stałej szybkości degradacji substancji aktywnej w wodach interstycjalnych (Ai, Bi), niż w wodach powierzchniowych (A, B) odpowiednio o 64% dla wody Ai oraz 30% dla wody Bi. Wpływ wód naturalnych na szybkość degradacji aktywnej substancji insektydowej potwierdzają jednoznacznie uzyskane dla analizowanych kombinacji czasy połowicznego (TD_{50}) i 90-procentowego zaniku (TD_{90}). Wyliczone czasy degradacji alfa-cypermetyryny w wodach naturalnych dla formułacji SC wynoszą odpowiednio: $TD_{50} = 44 - 101$ dni oraz $TD_{90} = 146 - 819$ dni (tab. 2).

Zmiany w ilości oznaczonej substancji aktywnej w analizowanych kombinacjach wód naturalnych potwierdzają również wykresy degradacji alfa-cypermetyryny (rys.2). Na podstawie ich analizy stwierdzono, że w ostatnim, 60, dniu doświadczenia stężenie badanego insektycydu w wodach naturalnych stanowiło w przypadku preparatu Alfasekt 050 SC: 72,5% stężenia początkowego w wodzie A, 62,1% w wodzie Ai, 59,6% w wodzie B i 52,3% w wodzie Bi. Obserwowane różnice w ilości oznaczonej alfa-cypermetyryny wchodzącej w skład preparatu Alfasekt 050 SC w wodzie destylowanej i wodach naturalnych były istotne dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ według testu Tukeya (rys. 2). W przypadku wody A istotne różnice odnotowano między 10 a 60 dniem natomiast dla pozostałych wód między 5 a 60 dniem trwania doświadczenia.

W wyniku zastosowania w badaniach koncentratu do sporządzania emulsji wodnej – preparatu Alfazot 050 EC uzyskano istotnie wyższe wartości stałej szybkości degradacji alfa-cypermetyryny, które wynoszą od 0,017 do 0,046 (d^{-1}). Dla formułacji EC w porównaniu do wody destylowanej parametr k wzrósł od 348,6% (woda A) do 1143,2% (woda Bi). Analogicznie jak w przypadku analizowanej formułacji SC stałe szybkości reakcji uzyskane dla preparatu Alfazot 050 EC są wyższe w wodach interstycjalnych o 58% dla wody Ai oraz o 31% dla wody Bi. Potwierdzeniem uzyskanych wyników są znacznie krótsze o około 77,2-91,9% wartości czasów zaniku alfa-cypermetyryny, które w przypadku preparatu Alfazot 050 EC wynoszą: $TD_{50} = 15-42$ dni oraz $TD_{90} = 50-138$ dni (tab. 2).

Na podstawie analizy wykresu degradacji alfa-cypermetyryny (rys. 3) w wodach stwierdzono, że w ostatnim, 60, dniu doświadczenia stężenie alfa-cypermetyryny w wodach naturalnych dla formułacji EC stanowiło 48,0% stężenia początkowego w wodzie A, 38,1% w wodzie Ai, 33,3% w 24,5% w wodzie Bi. Uzyskane różnice w stężeniach analizowanego insektycydu skonfekcjonowanego w postaci koncentratu do sporządzania emulsji wodnej w wodzie destylowanej i

wodach naturalnych były dla analizowanych kombinacji istotne między 5 a 60 dniem eksperymentu, wg testu Tukeya dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ (rys. 3).



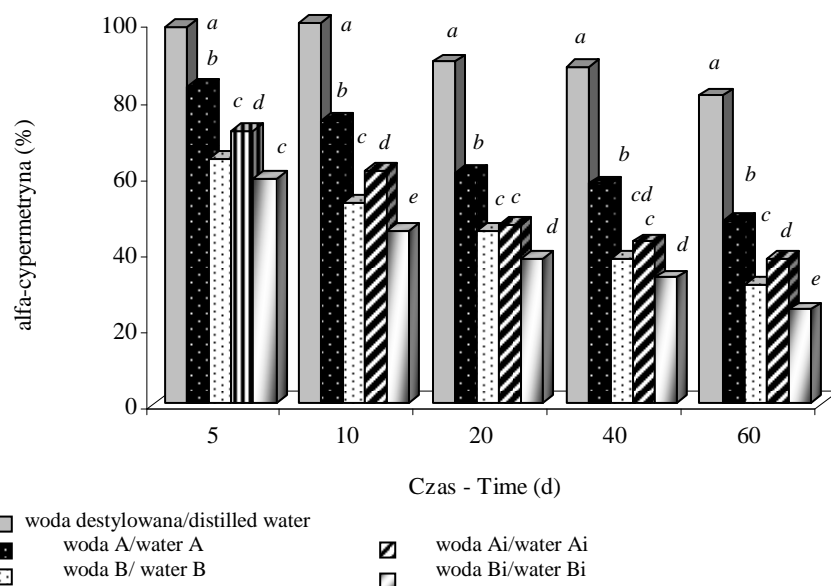
*pomiędzy kombinacjami oznaczonymi tymi samymi literami w danej serii czasowej nie stwierdzono istotnych różnic w stężeniu alfa-cypermetryny, wg testu Tukeya przy $\alpha = 0,05$

* values of alpha-cypermethrin concentration marked by the same letter (at the same time series) do not differ significantly at $p = 0.05$ according to Tukey's test

Rys. 2. Degradacja alfa-cypermetryny w wodach – Alfasekt 050 SC

Fig. 2. Alpha-cypermethrin degradation in waters – Alfasekt 050 SC

Na podstawie uzyskanych w trakcie badań wyników, można jednoznacznie stwierdzić, że forma użytkowa preparatu ma istotny wpływ na proces degradacji substancji aktywnej w środowisku wodnym. Odnotowano, że proces degradacji alfa-cypermetryny skonfekcjonowanej w formułacji EC (koncentrat do sporządzenia emulsji wodnej) przebiegał szybciej niż w formułacji SC (koncentrat stężonej zawiesiny do opryskiwania). Szybszy rozkład substancji aktywnej w formułacji EC potwierdzają między innymi wysokie wartości stałych szybkości degradacji alfa-cypermetryny (k) oraz znacznie krótsze czasy degradacji (tab. 2). Wartości parametru TD_{50} i TD_{90} dla formułacji EC były niższe od formułacji SC odpowiednio: w wodzie destylowanej TD_{50} o 62 dni, TD_{90} o 203 dni, wodach naturalnych TD_{50} o 29-59 dni, a TD_{90} o 96-197 dni.



* pomiędzy kombinacjami oznaczonymi tymi samymi literami w danej serii czasowej nie stwierdzono istotnych różnic w stężeniu alfa-cypermetryny, wg testu Tukeya przy $\alpha = 0,05$

* values of alpha-cypermethrin concentration marked by the same letter (at the same time series) do not differ significantly at $p = 0,05$ according to Tukey's test

Rys. 3. Degradacja alfa-cypermetryny w wodach - Alfazot 050 EC

Fig. 3. Alpha-cypermethrin degradation in waters - Alfazot 050 EC

DYSKUSJA

Przedstawiona przez Dojlido (1995) klasyfikacja pestycydów szereguje pyre-troidy jako związki nietrwałe. Natomiast zgodnie z klasyfikacją Sadowskiego (1996) wartości czasów połowicznego zaniku (DT_{50}), uzyskane w trakcie badań własnych, wynoszące od 15 do 185 dni (Alfazot 050 EC) oraz 44-247 dni (Alfa-sekt 050 SC), świadczą, iż alfa-cypermetryna wykazuje średnią trwałość w wodach naturalnych i dużą w wodzie destylowanej. Wartości czasów DT_{50} uzyskane dla wody destylowanej wynoszą odpowiednio 185 dni dla formułacji EC i 247 dni dla formułacji SC. Wartości te są wyższe od wartości czasu DT_{50} przedstawionej w dokumencie Komisji Europejskiej Health & Consumer Protection Directorate – General, która wynosi 101 dni. Długi czas DT_{50} jak również wartości czasu TD_{90} – 616 i 819 dni, w przypadku obu badanych formułacji, świadczą o powolnym rozkładzie alfa-cypermetryny w wodzie destylowanej. W wodach naturalnych degradacja alfa-cypermetryny przebiegała szybciej. Potwierdzają to krótsze czasy po-

łowicznego zaniku oraz wyższe wartości stałych szybkości reakcji k . Czasy połowicznego zaniku uzyskane w trakcie badań były niższe od wartości TD_{50} zamieszczonej w dokumencie unijnym średnio o 74% dla formułacji EC oraz o 47% dla formułacji SC. Znaczne różnice w przypadku formułacji EC odnotowano także dla stałych szybkości reakcji. Wartości te są wyższe od $k = -0,007 \text{ (d}^{-1}\text{)}$ (wg Komisji Europejskiej) o 143-572%. W przypadku preparatu Alfasekt 050 SC także odnotowano różnice pomiędzy wartościami tego parametru, jednak są one mniejsze i wynoszą od 65% do 130%. Na podstawie różnic pomiędzy wartościami parametru TD_{50} i TD_{90} , stwierdzono, że właściwości fizykochemiczne wód mają istotny wpływ na proces rozkładu substancji aktywnej. Czasy połowicznego zaniku dla wody destylowanej są wyższe od czasów uzyskanych dla wód naturalnych o średnio 86% w przypadku preparatu Alfazot 050 EC oraz o 73% dla preparatu Alfasekt 050 SC. W przypadku parametru TD_{90} różnice te wynoszą odpowiednio: 732% i 312%. Zależność między szybkością zanikania substancji aktywnej, chemizmem wód a formą użytkową preparatu pestycydowego zauważyli już Łakota i in. (1990) oraz Sadowski (1996), Wybieralski 2004a. Sadowski (1996) stwierdził, iż proces degradacji substancji czynnej w wodach naturalnych przebiega szybciej, ponieważ zawierają one mikroorganizmy, które są jednym z podstawowych czynników odpowiadających za rozkład związków chemicznych. Ponadto Łakota i in. (1990) odnotowali, że im bogatsza mikroflora i mikrofauna wody tym proces rozkładu jest szybszy.

WNIOSKI

1. Szybkość degradacji alfa-cypermetryny w wodzie zależy od formy użytkowej preparatu i rodzaju wody.
2. Rozkład alfa-cypermetryny skonfekcjonowanej w formułacji EC w porównaniu do formułacji SC zachodził szybciej, zarówno w wodzie destylowanej jak i w wodach naturalnych.
3. Degradacja alfa-cypermetryny zachodzi szybciej w wodach naturalnych niż w wodzie destylowanej. Czasy połowicznego zaniku dla wody destylowanej wynoszą: 185 dni (Alfazot 050 EC) i 247 dni (Alfasekt 050 SC) a dla wód naturalnych odpowiednio: 15-42 dni i 44-101 dni.
4. Alfa-cypermetryna jest substancją o znacznej trwałości w wodzie, przez co może stanowić zagrożenie dla środowiska wodnego.

PIŚMIENNICTWO

Beigel C., Charnay M.P., Barriuso E. 1999. Degradation of formulated and unformulated triticonazole fungicide in soil: effect of application rate. *Soil Biol. and Biochem.*, 31, 525-534.

- Dojlido J. R., 1995. Chemia wód powierzchniowych. Ekonomia i Środowisko Białystok.
- Kostowska B., Sadowski J. 1992. Wpływ wspomagaczy na dynamikę rozkładu atrazyny w roślinie i glebie. Materiały XXXII sesji naukowej IOR część 1 – referaty, 260-267.
- Łakota S., Kołodziejczyk S., Raszka A., 1990. Badania nad ubocznym działaniem pyretroidów na środowisko wodne. Pesticidy, 4, 19-25.
- Muliński Z. 1996. Modelowanie matematyczne kinetyki hydrolizy substancji aktywnej preparatów pestycydowych typu EC. Zesz. Nauk. AR Szcz., 173, 183-190.
- Nowak A., Nowak J. 1995. Wpływ preparatu IPO-8831 oraz jego składników na aktywność oddychania mikroflory glebowej. Pesticidy, 2, 43-48.
- Sadowski J. 1996. Dynamika rozkładu herbicydów w wodach powierzchniowych. Prog. in Plant Prot./Post. w Ochr. Rośl, 36(2), 280-282.
- Turos-Biernacka M., Walcerz L. 1990. Formulation of multipesticide emulsifiable concentrates. Pesticidy, 2-3, 83-99.
- www.ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/existactive/list_alhpa_cypermethrin.pdf.
- Wybieralski J. 2004a. The formulation effect of deltamethrin kinetics of hydrolysis. Chemistry for Agriculture, 5, 372-377.
- Wybieralski J. 2004b. The kinetics of insecticides hydrolysis in the earth water. Chemistry for Agriculture, 5, 378-384.
- Wybieralski J., Włodarczyk M., 2001. Oznaczanie alfa-cypermetyryny metodą chromatografii gazowej. Ekologia i Technika, IX(5), 147-152.

INFLUENCE OF COMMERCIAL FORMULATION OF PESTICIDE ON KINETICS OF DEGRADATION OF ALPHA-CYPERMETHRIN IN WATERS

Małgorzata Włodarczyk

Department of General Chemistry, WestPomeranian University of Technology
ul. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin
e-mail: malgorzata.wlodarczyk@zut.edu.pl

Abstract. This study was aimed at assessment of the influence of commercial formulation of pesticide on kinetic degradation of alpha-cypermethrin in water, in laboratory conditions. Two commercial insecticides Alfasekt 050 SC and Alfazot 050 EC were used. The results showed that alpha-cypermethrin degradation in distillate water was slower than in natural waters with different chemical constitution. The highest values of DT_{50} , 185 days for EC formulation and 247 days for SC formulation were obtained in distillate water. In the case of natural waters, the alpha-cypermethrin half-lives were ranging from 44 to 101 days for SC formulation, and were about 57.6-93.4% higher than values of alpha-cypermethrin DT_{50} obtained for EC formulation. The calculated values of dissipation time for 90% of applied amount indicates a very long time of deposition of pyrethroid derivative in water.

Keywords: alpha-cypermethrin, commercial formulation, degradation, distillate water, natural water