

Ana PINTAR, Klara BARIĆ

Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zavod za herbologiju

apintar@agr.hr

ČINITELJI UČINKA ZEMLJIŠNIH (PRE-EMERGENCE) HERBICIDA

SAŽETAK

Zemljišni herbicidi nakon primjene izloženi su procesima gubitaka ili prijenosa (adsorpcija, apsorpcija, spiranje, ispiranje i isparavanje) i procesima razgradnje (mikrobiološka, fotokemijska i kemijska). Koji će od tih procesa u okolišu prevladavati ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima herbicida i uvjetima u okolišu (sastav tla, učestalost i količina oborina, poljoprivredna praksa, topografija terena i sl.). Svi navedeni činitelji nalaze se u kompleksnoj interakciji. Za razumijevanje i postizanje zadovoljavajućeg herbicidnog učinka u specifičnim pedo-klimatskim uvjetima proizvodnoga područja, važno je poznavati utjecaj glavnih činitelja i utjecaj njihove interakcije.

Ključne riječi: zemljišni herbicidi, procesi gubitaka, procesi razgradnje, herbicidni učinak

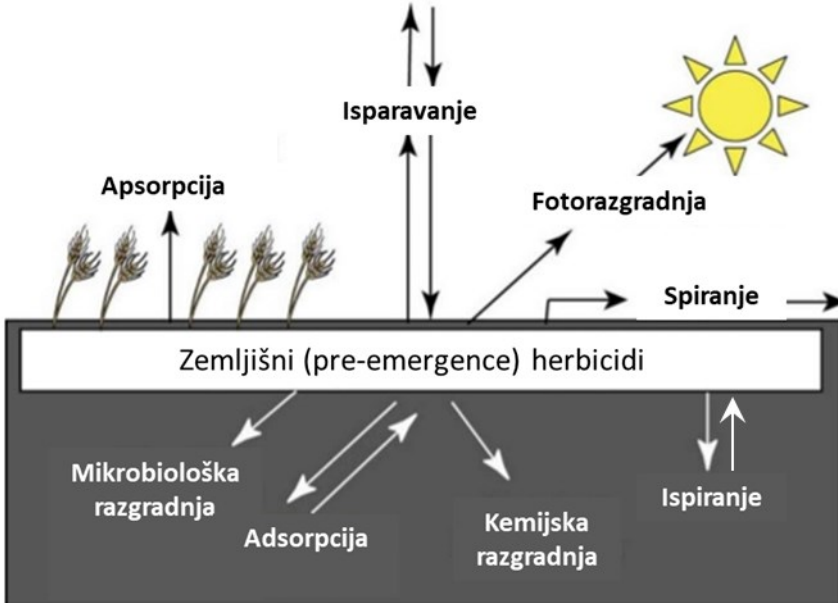
UVOD

Opće je poznato da se herbicidi mogu primijeniti u tri različita roka: prije sjetve (pre-sowing), nakon sjetve, a prije nicanja (pre-emergence) i nakon nicanja kulture i korova (post-emergence). Zemljišne herbicide odnosno herbicide koje primjenjujemo nakon sjetve, a prije nicanja (pre-emergence), biljka usvaja korijenom iz tekuće faze tla. U njihovom usvajanju (apsorpciji), prodoru u biljku (retenciji) i premještanju do molekularnog mjesta djelovanja (translokaciji) važnu ulogu imaju vanjski činitelji, a od njih presudnu ulogu imaju tip tla i vremenske prilike. O tim činiteljima zapravo ovisi učinak zemljišnih herbicida, odnosno ovisi to hoće li herbicid dospjeti do molekularnog mjesta djelovanja i inhibirati određeni životni proces korovne biljke.

ČINITELJI O KOJIMA OVISI UČINAK ZEMLJIŠNIH HERBICIDA

Kao što je u uvodu navedeno, zemljišni herbicidi nakon primjene izloženi su utjecaju različitih fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa, koji izravno određuju herbicidni učinak i daljnju sudbinu herbicida (slika 1.). Ti procesi dijele se na procese gubitaka ili prijenosa i procese razgradnje. U procese gubitaka pripadaju adsorpcija herbicida na koloide tla, apsorpcija od biljke, spiranje, ispiranje herbicida u dublje slojeve tla i isparavanje u atmosferu, a u procese razgradnje pripadaju razgradnja mikroorganizmima tla, sunčevom svjetlosti i

kemijskim procesima (hidroliza, oksidacija, redukcija). Osnovna razlika među navedenim procesima jest ta što u procesima gubitaka molekula herbicida zadržava svoj prvotni oblik (ali on je izgubljen za korovnu biljku), a u procesima razgradnje molekula herbicida razgrađuje na niz razgradnih produkata koji su uglavnom herbicidno neaktivni (Ostojić, 1989).



Slika 1. Procesi gubitaka i razgradnje zemljišnih herbicida
(Izvor: prilagođeno prema Hartzler, 2012)

Vidljivo je da su vrlo brojni procesi kojima je izložen herbicid primijenjen na tlo. Važno je naglasiti da su neki od tih procesa (adsorpcija na koloide tla, isparavanje i ispiranje) reverzibilni.

U nastavku rada bit će opisani važniji procesi koji utječu na gubitak i razgradnju herbicida u tlu, te uvjeti u okolišu koji utječu na pojedini proces, a time i na učinak zemljišnih herbicida.

Procesi gubitaka zemljišnih herbicida

Adsorpcija zemljišnih herbicida na koloide tla (adsorpcijski kompleks), s gledišta herbicidne aktivnosti i selektivnosti, najvažniji je proces. Adsorpcijom molekula herbicida na čestice tla smanjuje se njihova pokretljivost, odnosno dostupnost herbicida korijenu korovne biljke jer se herbicid ne nalazi u tekućoj fazi tla. Na adsorpciju herbicida utječe veliki broj činitelja pri čemu najvažniju ulogu imaju tekstura i struktura tla, sadržaj vode u tlu i pH vrijednost.

Tekstura tla iskazana je udjelom čestica pijeska, praha i gline u tlu. Poznavajući teksturu određenog tla može se pretpostaviti jačina vezanja (adsorpcije) herbicida na koloide tla. Tako je u pjeskovitim tlima adsorpcija

slabija nego u tlima glinaste teksture. Tla s većim sadržajem čestica gline i organske tvari imaju i veću sposobnost vezivanja herbicida. Kapacitet tla za adsorpciju ne ovisi samo o sadržaju nego i o tipu koloidnih čestica. Tako tla koja sadrže koloide tipa montmorilonita, imaju veći kapacitet za adsorpciju nego tla koja sadrže koloide tipa kaolinita (Ostojić, 1989). Procesom adsorpcije smanjuje se količina herbicida u tekućoj fazi, a budući da je biljka sposobna apsorbirati herbicid samo iz tekuće faze, to može rezultirati izostankom učinka zemljišnih herbicida. Zbog toga je za postizanje zadovoljavajućeg učinka dozu zemljišnih herbicida potrebno prilagoditi tipu tla. Na teškim i humusom bogatim tlima potrebno je primijeniti višu dozu herbicida, a na lakšim i pjeskovitim tlima nižu dozu herbicida.

Struktura tla izražena je grupiranjem čestica pijeska, praha i gline u primarne agregate i prostore pora smještenih između njih (Gračanin, 1947). Struktura nekog tla pokazuje kako su pojedine čestice tla međusobno povezane u strukturne agregate. Važno je znati da su u tlima s dobrom strukturom pore između agregata relativno velike te tako omogućavaju brzo kretanje vode. Time se postiže glavni cilj da određeni herbicid dospije u vodenu fazu tla i tako može biti usvojen od biljke. Dobra struktura osobito je važna za glinasta tla jer je u protivnome u njima ograničeno kretanje zraka, vode i herbicida.

Sadržaj vode u tlu utječe na fizikalna i kemijska svojstva tla, pedogenetske procese, zračni režim tla, toplinska obilježja tla i mikrobiološku aktivnost (Ostojić, 1989). Oborinama se herbicidi mogu kretati u tlu silazno (ispirati se) ili otići s mjesta primjene, ali kapilarnim putem i uzlazno, osobito u sušnim uvjetima. Ako izostanu oborine, može izostatiti i adsorpcija herbicida od biljke, a time i herbicidni učinak. U sušnim uvjetima veća količina vezana je za adsorpcijski kompleks tla zbog čega je nedostupna korovnoj biljci. Naime, manje je izražena kompeticija između molekula herbicida i molekula vode za mjesta vezanja na adsorpcijskom kompleksu tla.

Reakcija (pH) tla, kao kemijsko obilježje tla, važan je čimbenik koji utječe na ponašanje organskih herbicida. pH vrijednost tla može promijeniti sorpcijski indeks i topljivost herbicida, a time i njihovo ponašanje u tlu. Osim toga utječe na biotičku i abiotičku razgradnju ionskih i neionskih herbicida (Ostojić, 2004). Kationi slabo bazičnih herbicida jače se vežu na negativno nabijenu površinu tla nego neutralne molekule. Molekule bez naboja (neutralne molekule) kiselih herbicida jače se vežu na površinu tla od anionskih oblika (njihovih aniona). Tako su kiseli herbicidi (npr. sulfonilureja) pri niskoj pH vrijednosti (kisela tla) manje topljivi, čvršće se vežu i nisu sklони ispiranju. Nasuprot tomu, u alkalnim tlima, više su topljivi, slabije se vežu i podliježu ispiranju. Bazični herbicidi (npr. triazini) ponašaju se suprotno i u njima je naboj molekule i stupanj adsorpcije jako ovisan o pH tla. U uvjetima visokih pH vrijednosti, molekule herbicida uglavnom su neutralne, a pri niskom pH molekule poprimaju pozitivan naboj.

Zbog toga se bazični herbicidi jače vežu na tlo u uvjetima niskog pH, ali aktivniji su i biljci dostupniji u uvjetima viših pH vrijednosti.

Nakon primjene zemljišnih herbicida vrlo mali udio apsorbiraju biljke jer se veći dio herbicida prenosi kroz razne dijelove okoliša. Najvažniji načini prijenosa herbicida s mjesta primjene jesu isparavanje u atmosferu, spiranje s površine tla (osobito na nagnutim terenima) i ispiranje u dublje slojeve tla.

Isparavanje je proces gubitaka herbicida vezan uz svojstvo hlapljivosti, a činitelji koji utječu na isparavanje zemljišnih herbicida s površine tla jesu fizikalno-kemijska svojstva herbicida (tlak para, topljivost, koeficijent adsorpcije), svojstva tla (sadržaj i tip koloida tla, sadržaj vode u tlu, temperatura tla i pH vrijednost) i klimatske prilike (temperatura zraka, brzina vjetrova, vlažnost). O sklonosti isparavanju pojedinog herbicida govori podatak o vrijednosti tlaka para (p), a izražava se u mPa pri 25 °C. Što je vrijednost tlaka para veća ($p > 1$ mPa), to će herbicid biti skloniji isparavanju. Kao primjer, vrijednost tlaka para za klomazon iznosi 19,2 mPa (poznat po hlapljivosti), a za terbutilazin 0,12 mPa (PPDP, 2018). Da bi se spriječili gubitci herbicida isparavanjem, preporučuje se da se sve herbicide sklone isparavanju plitko inkorporira u tlo. Općenito, hlapljenje herbicida jače je izraženo na vlažnim tlima s niskim sadržajem organske tvari i čestica gline i pri višim temperaturama. Naime, u tlima većeg adsorpcijskog potencijala herbicid se čvršće veže na čestice tla, odnosno u suhom tlu isparavanje je manje izraženo nego u vlažnom tlu pri višim temperaturama.

Za aktivaciju i distribuciju zemljišnih herbicida po fazama tla potrebna je određena količina oborina (oko 20 mm unutar deset dana nakon aplikacije). Ovisnost o oborinama jedan je od nedostataka ovog roka primjene jer izostanu li oborine, izostat će i učinak zemljišnih herbicida. Prekomjerna količina oborina može prouzročiti ispiranje u dublje slojeve ili spiranja s površine tla zbog čega također može izostat i herbicidni učinak.

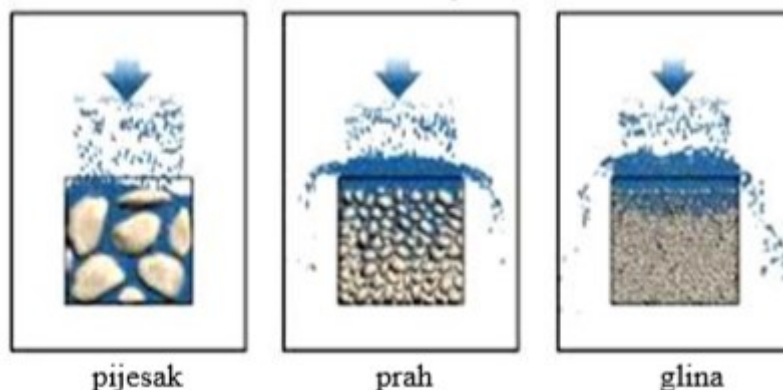
Spiranje herbicida jest površinsko prenošenje slobodnih molekula vodom ili prenošenje čestica tla, na koje je vezan herbicid, erozijom. Spiranje herbicida nastaje kad je akumulacija vode na površini tla, zbog jakih padalina, vjetrova, erozije i/ili nagiba terena, izraženija od infiltracije vode u tlo. Za razliku od spiranja, koje se još naziva i lateralno ispiranje, vertikalno ispiranje obuhvaća kretanje vode u silaznom pravcu. Spiranju i ispiranju skloniji su herbicidi koji imaju visoku topljivost ($S_w > 501$ mg/l pri 20 °C) i nisku sposobnost adsorpcije (K_{oc}). U tablici 1. navedena je topljivost i koeficijent adsorpcije za neke herbicide koji se primjenjuju u pre-emergence roku.

Tablica 1. Topljivost i koeficijent adsorpcije pojedinih zemljišnih herbicida (Izvor: PPDP, 2018)

Herbicid	S_w pri 20 °C (mg/l)	K_{oc}
pendimetalin	0,33	17491
izoksaflutol	6,2	145
terbutilazin	6,6	230
prosulfokarb	13,2	1367-2340
s-metolaklor	480	200
klomazon	1102	300
metrbuzin	1165	60
dimetenamid-P	1499	218

Ova dva svojstva treba promatrati zajedno jer neki herbicid može imati visoku topljivost u vodi (npr. glifosat), ali istovremeno i sposobnost čvrstog vezanja na čestice gline, stoga neće biti sklon ispiranju u dublje slojeve. Prema navedenom izvoru, visoku topljivost u vodi imaju herbicidi kojima je vrijednost S_w manja od 50 mg/l vode, umjerena topljivost 50-500 mg/l te visoka topljivost iznad 500 mg/l. Što se tiče koeficijenta adsorpcije, izrazito mobilni jesu herbicidi kojima je vrijednost K_{oc} manja od 15, mobilni 15-75, umjereno mobilni 75-500, blago mobilni 500-4000 i ne mobilni s vrijednosti K_{oc} iznad 4000.

Ispiranje herbicida, osim o svojstvima samog herbicida i klimatskim prilikama, znatno ovisi i o teksturi tla. Tako je ispiranje više izraženo u pjeskovitim i praškastim tlima zbog bržega kretanja vode u takvim tlima nego u glinastim tlima u kojima je kretanje vode i zraka ograničeno (slika 2.). Isto vrijedi i za proces spiranja. Ako tlo ima visok sadržaj organske tvari i čestica gline, te ako je herbicid u vodi slabo topljiv, veći dio primijenjene dozacije adsorbirat će se u plitkom površinskom sloju te ga ni veća količina oborina neće premjestiti u dublje slojeve (Ostojić, 1989).



Slika 2. Utjecaj teksture tla na ispiranje zemljišnih herbicida (Izvor: Milaković, 2016)

Procesi razgradnje zemljišnih herbicida

Razgradnja molekula zemljišnih herbicida može se odvijati kemijski, fotokemijski i mikrobiološki. Budući da je razgradnja herbicida djelovanjem mikroorganizama najčešći put razgradnje herbicida, detaljnije ćemo prikazati taj način razgradnje i uvjete pri kojima će mikrobiološka razgradnja biti izraženija.

Mikrobiološka razgradnja odvija se djelovanjem enzimskog sustava mikroorganizama iz tla na molekulu herbicida, koja se postupno razgrađuje do ugljičnog dioksida i vode. Molekule herbicida koje su se procesom adsorpcije vezale za čestice tla teže su dostupne djelovanju mikroorganizama. Na stupanj i brzinu mikrobiološke razgradnje herbicida u tlu utječu biotički čimbenici (sadržaj i sastav organske tvari, vrsta i brojnost mikroorganizama tla) i abiotički uvjeti (koncentracija i formulacija spoja, sadržaj i sastav mineralne tvari i plinova u tlu, temperatura i oborine). Jednostavno rečeno, što su u tlu povoljniji uvjeti za razvoj mikroorganizama, to će procesi razgradnje herbicida teći brže. Općenito se misli da je mikrobiološka aktivnost najviše izražena u vlažnim (50-100 % poljskog kapaciteta za vodu), toplim (27-32 °C), slabo kiselim do blago lužnatim (pH 6,5-8) i humusom bogatim tlima. Stoga će u vlažnim i toplim tlima proces razgradnje herbicida teći brže nego u suhim i hladnim tlima (Ostojić, 2004). Uz navedeno, na proces razgradnje uvelike utječe i dozacija herbicida. Što je primijenjena dozacija viša, proces razgradnje teći će sporije. Broj, vrsta i sastav mikroorganizama u tlu također će utjecati na brzinu razgradnje zemljišnih herbicida.

ZAKLJUČAK

Učinak zemljišnih herbicida pod utjecajem je različitih procesa koji ovise o velikom broju činitelja koji su međusobno povezani. Za postizanje željenog učinka zemljišnih herbicida potrebno je poznavati svojstva tla (tekstura, struktura, sadržaj vode, pH vrijednost), svojstva herbicida (tlak para, topljivost, koeficijent adsorpcije) te vremenske prilike, od kojih najveći utjecaj imaju oborine i temperatura. Osim navedenog, u obzir također treba uzeti i sastav mikrobiološke populacije u tlu jer ona uvelike utječe na ponašanje zemljišnih herbicida.

LITERATURA

Gračanin, M. (1947). Pedologija, II. dio fiziografija tala. Zagreb, Poljoprivredni nakladni zavod, 55-56.

Hartzler, R. G. (2012). Herbicide-Soil Interactions. Crop management, Iowa State University, dostupno na: <https://www.slideshare.net/IAagribiz/crop-manage> (pristupljeno: 1. ožujka 2018.).

Milaković, M. (2016). Mikrovalno potpomognuta ekstrakcija benzoil-

cikloheksanonskih i benzoilpirazolnog herbicida iz poljoprivrednog tla. Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

Ostojić Z. (1989). Herbicidi i tlo. U: Studija o jedinstvenim kriterijima zagađivača voda, vazduha i tla na području SAP Vojvodine i potrebne hitne mere zaštite na mestima sa najvažnijim zagađivačima, 319-332.

Ostojić, Z. (2004). Biotest (bio assay) za dokazivanje rezidualnog učinka perzistentnih herbicida na kulture u plodoredu. Glasilo biljne zaštite, 1: 13-19.

PPDP (2018). Pesticide Properties DataBase. University of Hertfordshire, Hatfield, Engleska, dostupno na: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdp/> (pristupljeno 2. ožujka 2018.).

Pregledni rad