

Potencjał aplikacyjny herbicydowych cieczy jonowych

Tadeusz PRACZYK* – Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy, Poznań

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 9, 485–490

Wstęp

We współczesnym rolnictwie podstawową metodą ochrony roślin uprawnych przed zachwaszczeniem jest stosowanie środków chemicznych. Odkrycie w latach 40. XX w. chwastobójczego działania kwasu (4-chloro-2-metylofenoksy)octowego (MCPA) oraz kwasu (2,4-dichlorofenoksy)octowego (2,4-D), było początkiem selektywnego zwalczania chwastów. Stosowanie tych środków umożliwiło skuteczne niszczenie wielu gatunków chwastów dwuliściennych, bez ujemnego oddziaływania na uprawiane rośliny zbożowe. Osiągnięcia przemysłu fitofarmaceutycznego w kolejnych latach w zakresie syntezy nowych związków, zaowocowało wprowadzeniem na rynek wielu nowych herbicydów. W latach 70. ub. w. pojawiły się na rynku m.in.: glifosat, pendimetalina, izoproturon, metamitron, chlopyralid, metazachlor, a także pierwszy herbicyd z grupy sulfonilomocznika – chlorosulfuron. Obecnie, jako substancje czynne herbicydów, wykorzystuje się ok. 140 związków chemicznych. Obok oczywistych zalet, takich jak: wysoka skuteczność działania, niskie koszty zabiegu, możliwość wykonania zabiegu w krótkim czasie na dużych areałach, powszechne stosowanie herbicydów może być powodem degradacji środowiska przyrodniczego, a zwłaszcza zanieczyszczenia wód gruntowych oraz stwarza ryzyko skażenia produktów rolniczych pozostałościami substancji czynnych i ich metabolitów.

Pilną koniecznością jest obecnie podejmowanie działań ograniczających negatywne skutki chemicznej ochrony roślin. Problem ten jest szczególnie akcentowany w krajach członkowskich Unii Europejskiej. Świadczą o tym m.in. obowiązujące regulacje prawne, a zwłaszcza Dyrektywa Rady 92/43/EWG z dnia 21 maja 1992 r. w sprawie ochrony siedlisk przyrodniczych oraz dzikiej fauny i flory, Rozporządzenie nr 396/2005 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 lutego 2005 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych pozostałości pestycydów w żywności i paszy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1107/2009 z dnia 21 października 2009 r. w sprawie wprowadzania do obrotu środków ochrony roślin, Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/128/WE z dnia 21 października 2009 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania na rzecz zrównoważonego stosowania pestycydów. Dwa ostatnie z wymienionych dokumentów wprowadzają obowiązek stosowania przez wszystkich profesjonalnych użytkowników zasad integrowanej ochrony roślin, która kładzie nacisk na uzyskanie zdrowych plonów przy minimalnych zakłóceniach funkcjonowania ekosystemu rolniczego. W myśl zasad integrowanej ochrony roślin, państwa członkowskie UE powinny promować wprowadzanie na rynek środków ochrony roślin o zmniejszonym ryzyku ujemnego oddziaływania na zdrowie ludzi i na środowisko.

Właściwości herbicydowych cieczy jonowych

Koncepcja herbicydowych cieczy jonowych, która została opracowana i opublikowana w 2011 r., w wyniku współpracy naukowców Politechniki Poznańskiej i Instytutu Ochrony Roślin w Poznaniu, wy-

chodzi naprzeciw tym oczekiwaniom [1]. Herbicydowe cieczy jonowe, to sole organiczne zawierające jon lub jony działające fitotoksycznie, charakteryzujące się temperaturą topnienia poniżej 100°C.

Opisano m.in. sposób syntezy oraz niektóre właściwości fizykochemiczne oraz skuteczność działania wielu nowych związków o działaniu herbicydowym z grupy amoniowych, pirydyniowych, imidazolowych i morfoliniowych cieczy jonowych. Projektując cieczy jonowe dla celów ochrony roślin uprawnych, możliwe jest uzyskanie związków dwufunkcyjnych, tzn. o działaniu herbicydowym oraz jednocześnie o działaniu regulatora wzrostu [2–4]. W związkach dwufunkcyjnych anion ma działanie herbicydowe (np. MCPA, 2,4-D), a kationem jest inhibitor wzrostu roślin, np. chlorek chlorocholiny (CCC). Innym rodzajem dwufunkcyjnych cieczy jonowych jest połączenie kationu o działaniu grzybobójczym (np. tebukonazol) z anionem o działaniu chwastobójczym [7].

Herbicydowe cieczy jonowe mają wiele zalet, jak na przykład duża stabilność termiczna, niska prężność par, wysoka aktywność biologiczna, korzystny profil eko-toksykologiczny [8–10].

W Tablicy 1. podano temperatury rozkładu dla 5% ubytku masy próbki ($T_{\text{onset } 5\%}$) oraz dla 50% ubytku masy próbki ($T_{\text{onset } 50\%}$) niektórych cieczy jonowych zawierających anion herbicydowy.

Tablica 1

Właściwości fizykochemiczne herbicydowych cieczy jonowych

Nazwa związku	$T_{\text{onset } 5\%}$ °C	$T_{\text{onset } 50\%}$ °C	Rozpuszczalność
[DDA][MCPA]	207	255	etanol, chloroform, DMSO
[Arquad 2C-75][MCPA]	204	274	etanol, chloroform, DMSO
[Arquad C-35][MCPA]	209	238	woda, etanol, chloroform, DMSO
[Ethoquad C/12][MCPA]	229	246	woda, etanol, chloroform, DMSO
[Arquad 2C75][2,4-D]	213	267	etanol, chloroform, DMSO
[Arquad C-35][2,4-D]	213	235	woda, etanol, chloroform, DMSO
[Ethoquad C/12][2,4-D]	229	245	woda, etanol, chloroform, DMSO
[DDA][Glifosat]	161	218	etanol, chloroform, DMSO
[Arquad 2HT][Glifosat]	196	353	woda, etanol, chloroform, DMSO
[Ethoquad O/12][Glifosat]	208	342	woda, etanol, chloroform, DMSO
[Ethoquad C/12][Glifosat]	155	290	woda, etanol, chloroform, DMSO

Dane (Tab. 1) jednoznacznie potwierdzają wysoką stabilność termiczną herbicydowych cieczy jonowych, gdyż rozpad tych związków rozpoczyna się dopiero w temperaturach rzędu 155°C – 229°C. W zależności od doboru kationu, możemy uzyskać związki rozpuszczalne lub nierozpuszczalne w wodzie. Hydrofobowość niektórych herbicydowych cieczy jonowych może przeciwdziałać ich szybkiemu przenikaniu do wód gruntowych. W badaniach wykonanych w Chinach, przenikanie w profilu glebowym herbicydowych cieczy jonowych zawierających chlopyralid było o 25% – 60% mniejsze w porównaniu do komercyjnego środka zawierającego tę substancję czynną [11].

*Autor do korespondencji:

Prof. dr hab. Tadeusz PRACZYK, e-mail: T.Praczyk@iorpib.poznan.pl

Właściwości powierzchniowo czynne cieczy użytkowej środków ochrony roślin stosowanych dolistnie mają duże znaczenie dla skuteczności ich działania. Niskie napięcie powierzchniowe (25–40 mN m⁻¹) oraz mały kąt zwilżania (przylegania) kropli, powodują dobre zwilżenie powierzchni liści, co umożliwia przenikanie do tkanek roślinnych odpowiedniej ilości substancji czynnej. Herbicydowe cieczy jonowe cechują się dobrymi właściwościami powierzchniowymi (Tab. 2).

Tablica 4

Skuteczność zwalczania chwastów (%) w pszenicy ozimej po upływie 6 tygodni od zabiegu (dawka substancji aktywnej w przeliczeniu na kwas – 450 g/ha)

Nazwa związku	Tobolki polne (<i>Thlaspi arvense</i>)	Tasznik pospolity (<i>Capsella bursa pastoris</i>)	Samosiewy rzepaku (<i>Brassica napus</i>)
[Arquad 2C75][2,4-D]	97	98	97
[Arquad C-35][2,4-D]	98	97	96
[Ethoquad C/12][2,4-D]	92	99	98
2,4-D – EHE	99	98	98
2,4-D – DMA	21	23	20

źródło: P. Kardasz – praca doktorska, 2016

Tablica 2

Kąt przylegania kropli i napięcie powierzchniowe herbicydowych cieczy jonowych

Nazwa związku	Kąt przylegania stopni	Napięcie powierzchniowe mN m ⁻¹
[DDA][MCPA]	36,8	26,8
[Arquad 2C-75][MCPA]	43,9	28,0
[Arquad C-35][MCPA]	57,3	33,2
[Ethoquad C/12][MCPA]	66,5	32,5
[Arquad 2C75][2,4-D]	41,0	27,7
[Arquad C-35][2,4-D]	49,7	28,9
[Ethoquad C/12][2,4-D]	54,3	30,4
[DDA][Glifosat]	51,2	28,5
[Arquad 2HT][Glifosat]	45,9	31,9
[Ethoquad O/12][Glifosat]	70,6	40,7
[Ethoquad C/12][Glifosat]	53,8	32,3

Integrowana ochrona roślin zmierza w kierunku zmniejszenia ilości środków chemicznych wprowadzanych do środowiska, przy jednoczesnym zapewnieniu wysokiej skuteczności ich działania na organizmy szkodliwe. Herbicydowe cieczy jonowe charakteryzują się wysoką aktywnością biologiczną, co umożliwia zastosowanie zredukowanych dawek substancji czynnych (Tab. 3, 4). Jak stwierdzono w badaniach polowych, zastosowanie cieczy jonowej z anionem MCPA w dawce 400 g/ha substancji czynnej wystarczająco dobrze chroni pszenicę przed chwastami dwuliściennymi, podczas gdy obecnie zalecana dawka dla soli sodowo-potasowych MCPA (Chwastox Extrea 300 SL) wynosi 900 g/ha. Podobnie jeśli chodzi o 2,4-D – dawka cieczy jonowej w ilości 450 g/ha substancji czynnej jest wystarczająca dla zapewnienia odpowiedniej ochrony zbóż przed jednorocznymi chwastami dwuliściennymi powszechnie występującymi w tych uprawach.

Tablica 5

Skuteczność zwalczania perzu w warunkach polowych po upływie 6 tygodni od zabiegu (%)

Nazwa związku	Perz właściwy (<i>Elymus repens</i>)
[DDA][Glifosat]	100
[Arquad 2HT][Glifosat]	100
[Ethoquad O/12][Glifosat]	99
[Ethoquad C/12][Glifosat]	100
Roundup 360 SL	100

źródło: Pernak i inni, ACS Sustainable Chem. Eng.

Bardzo ważną cechą herbicydowych cieczy jonowych, z punktu widzenia ich aplikacji, jest brak lotności. Jak wykazały pomiary lotności dikamby w postaci kwasu oraz herbicydowych cieczy jonowych z anionem dikamby, ubytek masy tej substancji czynnej w formie kwasu, po upływie 12 godzin, w temp. 75°C, wynosił 10,6%, podczas gdy dla cieczy jonowych dikamby ubytek ten wahał się w granicach 0,5% – 2,4% [9]. Świadczy to, że cieczy jonowe praktycznie nie parowały, co zmniejsza ryzyko ekspozycji ludzi na działanie tej substancji oraz eliminuje uszkodzenia roślin, niebędących celem zabiegu, w drodze parowania herbicydu.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że istnieje możliwość regulowania toksycznych i ekotoksycznych właściwości herbicydowych cieczy jonowych poprzez staranny dobór kationu [12, 13]. Źródłem kationów mogą być w tym przypadku związki pochodzenia naturalnego, jak np. aminokwasy [14, 15].

Postępy w syntezach herbicydowych cieczy jonowych zaowocowały m.in. uzyskaniem związków z kilkoma anionami herbicydowymi [16, 18]. Jest to ważne osiągnięcie z punktu widzenia aplikacji tych środków. Istnieje możliwość zaprojektowania preparatu o różnych mechanizmach działania na chwasty, co ma istotne znaczenie w ograniczaniu zjawiska uodporniania się chwastów na herbicydy.

Podsumowanie

Herbicydowe cieczy jonowe mają duży aspekt aplikacyjny ze względu na korzystne właściwości fizykochemiczne, wysoką skuteczność działania na chwasty, zmniejszone ryzyko ujemnego oddziaływania na człowieka i środowisko. Możliwe jest zaprojektowanie herbicydu dedykowanego do określonych sytuacji na polu, a możliwość uzyskania związku nawet z dwoma i więcej anionami herbicydowymi, dodatkowo zwiększa ich atrakcyjność.

Tablica 3
Skuteczność zwalczania chwastów (%) w pszenicy ozimej po upływie 4 tygodni od zabiegu (dawka substancji aktywnej w przeliczeniu na kwas – 400 g/ha)

Nazwa związku	Tobolki polne (<i>Thlaspi arvense</i>)	Tasznik pospolity (<i>Capsella bursa pastoris</i>)	Samosiewy rzepaku (<i>Brassica napus</i>)
[DDA][MCPA]	95	89	89
[Arquad 2C-75][MCPA]	95	89	88
[Arquad C-35][MCPA]	91	87	89
[Ethoquad C/12][MCPA]	90	84	86
MCPA – EHE*	94	95	92
MCPA – DMA**	87	82	84

*ester 2-etyloheksylowy; **sól dimetyloaminowa

źródło: E. Jakubiak – praca doktorska, 2016

Środki ochrony roślin stosowane w rolnictwie w dużym stopniu przedostają się do gleby.

Nowoczesne preparaty nie powinny w sposób istotny zakłócać stanu mikroflory glebowej; powinny ulegać biodegradacji. Wyzwanie to może być w przyszłości w dużym stopniu zrealizowane, jeżeli herbicydowe ciecze jonowe, z fazy badań laboratoryjnych i testów polowych, staną się przedmiotem zainteresowania przemysłu fitofarmaceutycznego.

Literatura

1. Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T.: *Tetrahedron* 2011, **67**, 4838–4844.
2. Pernak J., Niemczak M., Materna K., Marcinkowska K., Praczyk T.: *Tetrahedron* 2013, **69** (23), 4665–4669.
3. Pernak J., Niemczak M., Zakrocka K., Praczyk T.: *Tetrahedron* 2013, **69** (38), 8132–8136.
4. Praczyk T., Zakrocka K., Wyrzykowska D., Niemczak M., Pernak J.: *Central European Journal of Chemistry* 2013, **11** (11), 1816–1821.
5. Praczyk T., Kardasz P., Jakubiak E., Syguda A., Materna K., Pernak J.: *Weed Science* 2012, **60**, 189–192.
6. Pernak J., Czerniak K., Niemczak M., Chrzanowski Ł., Ławniczak Ł., Fochtman P., Marcinkowska K., Praczyk T.: *New J. Chem.* 2015, **39**, 5715–5724.
7. Pernak J., Markiewicz B., Zgoła-Grześkowiak A., Chrzanowski Ł., Gwiazdowski R., Marcinkowska K., Praczyk T.: *RSC Adv.* 2014, **4**, 39751–39754.
8. Pernak J., Niemczak M., Giszter R., Shamshina J., Gurau G., Cojocar O.A., Praczyk T., Marcinkowska K., Rogers R.D.: *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2014, **2** (12), 2845–2851.
9. Cojocar O.A., Shamshina J., Gurau G., Syguda A., Praczyk T., Pernak J., Rogers R.: *Green Chemistry* 2013, **15**, 2110–2120.

10. Kordala-Markiewicz R., Rodak H., Markiewicz B., Walkiewicz F., Sznajdrowska A., Materna K., Marcinkowska K., Praczyk T., Pernak J.: *Tetrahedron* 2014, **70** (32), 4784–4789.
11. Zhu J., Ding G., Liu Y., Wang B., Zhang W., Guo M., Geng Q., Cao Y.: *Chemical Engineering Journal* 2015, **279**, 472–477.
12. Ławniczak Ł., Syguda A., Borkowski A., Cyplik P., Marcinkowska K., Praczyk T., Chrzanowski Ł., Pernak J.: *Science of The Total Environment* 2016, **563–564**, 247–255.
13. Ding G., Liu Y., Wang B., Punyapitak D., Guo M., Duan Y., Li J., Cao Y.: *New J. Chem.* 2014, **38**, 5590–5596.
14. Pernak J., Czerniak K., Niemczak M., Chrzanowski Ł., Ławniczak Ł., Fochtman P., Marcinkowska K., Praczyk T.: *New J. Chem.* 2015, **39**, 5715–5724.
15. Pernak J., Czerniak K., Biedziak A., Marcinkowska K., Praczyk T., Erfurt K., Chrobok A.: *RSC Adv.* 2016, doi: 10.1039/C6RA06703D.
16. Marcinkowska K., Czerniak K., Giszter R., Niemczak M.: *Przem. Chem.* 2013, **92**, 9, 1633.
17. Niemczak M., Giszter R., Czerniak K., Marcinkowska K., Walkiewicz F.: *RSC Adv.* 2015, **5**, 15487–15493.
18. Pernak J., Niemczak M., Chrzanowski Ł., Ławniczak Ł., Fochtman P., Marcinkowska K., Praczyk T.: *Chem. Eur. J.* 2016, doi:10.1002/chem.201601952.

Prof. dr hab. Tadeusz PRACZYK jest absolwentem Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu. Od 1986 r. jest zatrudniony w Instytucie Ochrony Roślin – Państwowym Instytucie Badawczym w Poznaniu na stanowisku prof. zw. Zajmuje się badaniami w zakresie biologii i zwalczania chwastów.
e-mail: T.Praczyk@iorpib.poznan.pl

Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 480

Grupa Ergis po I półroczu 2016 r.

Grupa ERGIS, lider przetwórstwa tworzyw sztucznych w Europie Środkowo-Wschodniej, zanotowała po I półroczu 2016 r. przychody ze sprzedaży w wysokości 350,4 mln PLN (o 1,4% wyższe niż rok wcześniej), zysk operacyjny na poziomie 20,8 mln PLN oraz zysk netto w wysokości 14 mln PLN. Zysk EBITDA w pierwszym półroczu wyniósł 33,4 mln PLN. Grupa osiągnęła wzrost sprzedaży na poziomie 5,81% w swoim najważniejszym segmencie produktowym, czyli w opakowaniach przemysłowych. Wzrosła także sprzedaż folii miękkich PVC (o 8,94%), a także opakowań drukowanych (o 6,45%). Obserwując sukces swego najważniejszego produktu, wielowarstwowej folii nanoErgis, Grupa rozpoczęła budowę kolejnej linii do produkcji tej folii w zakładzie w Oławie. Jej uruchomienie planowane jest w drugim półroczu 2017 r. Wydatki na ten cel nie przekroczą 30 mln PLN. (kk) (<http://media.ergis.eu/>, 25.08.2016)

Akcje Ciechu na frankfurckiej giełdzie

23 sierpnia br. akcje polskiej spółki chemicznej Ciech zostały wprowadzone do obrotu w segmencie General Standard sub-segment frankfurckiej giełdy. Tym samym Ciech, jako pierwsza polska spółka, jest równocześnie notowany na giełdzie w Warszawie i we Frankfurcie (*dual listing*). Notowanie akcji spółki na jednej z najważniejszych giełd świata w zamierzeniu spółki ma stanowić realizację jej strategii ekspansji na rynkach międzynarodowych. (kk) (<https://www.plastech.pl>, 23.08.2016)

Bardzo dobre półrocze Grupy PCC Rokita

Grupa PCC Rokita w I półroczu br. odnotowała rekordowo dobre wyniki. Zysk EBITDA osiągnął rekordowo wysoki poziom 106,2 mln PLN i był wyższy od zysku w analogicznym okresie ubiegłego roku o 53,3 mln PLN (+100,9%). Zysk netto również istotnie wzrósł i wyniósł 65,3 mln PLN w porównaniu do 19,2 mln PLN w I półroczu 2015 r. (+240,6%). Skonsolidowane przychody Grupy ze sprzedaży wzrosły wobec przychodów okresu analogicznego o 48 mln PLN (+9,6%). Grupa wypracowała także wyższe poziomy rentowności. Marża EBITDA osiągnęła 18,8% (+7,3 p.p. H/H), a marża brutto ze sprzedaży wyniosła 27,3% (+8,9 p.p. H/H).

Różnica w wynikach pomiędzy półroczem roku ubiegłego i bieżącego wynika między innymi z postępu szeregu instalacji w I kwartale 2015 r., związanego z przełączeniem systemu produkcji chloru na nową technologię membranową. Na wyższe przychody I półroczu roku 2016 wobec analogicznego okresu roku ubiegłego wpłynęła przede wszystkim większa sprzedaż alkaliów oraz w mniejszym stopniu chloru, produktów chloropochodnych, jak i polioli, co umożliwiła wyższa produkcja dzięki zwiększonym zdolnościom instalacji produkcyjnych. W szczególności zwiększone zdolności produkcyjne instalacji elektrolizy w stosunku do stanu z analogicznego okresu roku ubiegłego, umożliwiły w maju 2016 r. historycznie największą produkcję i sprzedaż ługu sodowego. (kk)

(<https://www.plastech.pl>, 23.08.2016)

Dokończenie na stronie 490