DŮLEŽITÉ ASPEKTY HERBICIDNÍ OCHRANY

Chování herbicidů v prostředí

IMPORTANT ASPECTS OF CHEMICAL WEED CONTROL:
BEHAVIOUR OF HERBICIDE IN THE ENVIRONMENT

Miroslav Jursík, Martin Kočárek, Josef Soukup, Josef Holec, Pavel Hamouz – Česká zemědělská univerzita v Praze

Popsat a kvantifikovat chování herbicidů v prostředí je velmi složité, neboť je ovlivňováno velkým množstvím faktorů. Především je třeba uvést, že pouze malá část z celkového aplikovaného množství účinné látky herbicidu dosáhne určeného cíle a je přijata plevelnou rostlinou. Před vstupem do půdy jsou herbicidy rozkládány světlem, transportovány vzduchem, nebo mohou být absorbovány listy rostlin. Převážná část aplikovaného přípravku vstupuje do půdy. Působením abiotických a biotických faktorů podléhají herbicidy řadě transportních a transformačních procesů (obr. 1.). To, které procesy a v jaké míře se nejvíce uplatňují, ovlivňují hlavně fyzikálně-chemické vlastnosti půdy, fyzikálně-chemické vlastnosti herbicidu a povětrnostní podmínky. Půda se chová jako aktivní filtr, kde chemikálie degradují biologickými a nebiologickými procesy, a jako selektivní filtr, protože je schopna zadržet některé chemikálie a předejít tak jejich vyplavení do podzemních vod.

Procesy probíhající při aplikaci

Úlet (drift) a těkání (volatilizace) jsou hlavními procesy souvisejícími s vlastní aplikací a aplikačními podmínkami. Množství úletu je závislé především na povětrnostních podmínkách, aplikační technice a povrchovém napětí postřikové jíchy, které určují velikost kapének (1). Těkání herbicidů ze zasažených povrchů je významné u herbicidů s vyšší tenzí par. Vyšší těkavost vykazují např. dinitroaniliny (2), nebo fenoxykarboxylové kyseliny, především jsou-li formulovány jako estery (3). Intenzita těkání roste s rostoucí teplotou (půdy i vzduchu) a s rychlostí větru, naopak klesá s rostoucí vzdušnou vlhkostí a po dešťových srážkách či závlaze. Oba procesy jsou nežádoucí z hlediska možnosti poškození necílových rostlin v okolí pozemků (citlivé sousedící plodiny, ale zvláště ovocné stromy, réva vinná a okrasné výsadby). Úlet a těkání způsobují také znečištění atmosféry včetně přenosu účinných látek herbicidů na nežádoucí místa.

Méně stabilní molekuly herbicidů (*trifluralin*) podléhají světelnému rozkladu (fotolýze), a proto je nezbytné (především za intenzivního slunečného svitu) je ihned po aplikaci zapravit do půdy (4).

Další významnou ztrátou z aplikovaného množství je ulpívání na necílových površích (kulturní rostliny, plevele, proti kterým není herbicid účinný, a organické zbytky atd.). Ve srovnání s úletem a těkáním je ztrátové množství způsobené ulpěním na površích rostlin podstatně významnější, neboť zvláště u postemergentních aplikací bývá půda pokryta z 50–80 % necílovými povrchy. Ulpění pesticidu na povrchu rostlin může navíc prodloužit celkovou dobu perzistence pesticidu (5).

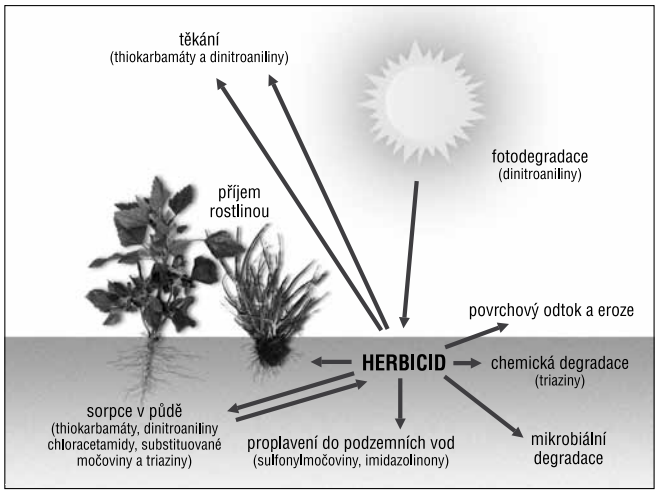
Od herbicidu, který se dostane na cílový povrch (plevelnou rostlinu, půdu), je očekáván jednak účinek na plevele, zároveň však dostatečně rychlá degradace, aby nedocházelo k poškozování následných plodin a kontaminaci podzemních a povrchových vod.

Chování herbicidů v půdě

Bez ohledu na způsob a termín aplikace se všechny herbicidy dostávají do kontaktu s půdou, ať již jsou na ni přímo aplikovány, nebo jsou smyty z listů plodiny či plevelů. Půda jako polydisperzní systém představuje pro další chování herbicidu velmi složité prostředí, které ovlivňuje velmi mnoho faktorů (obr. 1.). Po vstupu do půdy podléhají herbicidy řadě transportních a transformačních procesů, které jsou významně ovlivněny poměrem mezi kapalnou, pevnou a plynnou složkou půdy. To, jak je herbicid rozdělen mezi jednotlivé fáze, záleží především na fyzikálně-chemických vlastnostech půdy, chemické struktuře úč. látky, formulaci herbicidu a povětrnostních podmínkách (6).

Z hlediska účinnosti herbicidu je důležitá především koncentrace herbicidu v půdním roztoku. Vlhkost půdy a intenzita dešťových srážek (zejména bezprostředně před a po aplikaci herbicidu) tak výrazně ovlivňují aktivitu půdních herbicidů. Dostatečná půdní vlhkost je hlavní podmínkou pro dokonalé rozptýlení herbicidu v půdním roztoku a pro vytvoření kompaktního herbicidního filmu v horní vrstvě půdy.

Obr. 1. Obecné schéma faktorů působících na degradaci herbicidů v prostředí



Tab. I. Přehled hlavních degradačních procesů v půdě a faktorů, které je ovlivňují

Název	Proces	Faktor
Mikrobiologická degradace	Degradace organických chemikálií mikroorganismy	Přírodní faktory (pH, vlhkost, teplota), přítomnost živin, obsah organické hmoty
Chemická degradace	Rozklad chemickými procesy (hydrolýza a oxidačně-redukční reakce)	Vysoké nebo nízké pH a faktory ovlivňující biologickou degradaci
Fotolýza	Rozklad důsledkem absorpce slunečního záření (hlavně UV spektra)	Struktura pesticidu, intenzita a doba slunečního záření
Metabolismus	Chemická transformace v tělech rostlin a živočichů	Schopnost molekuly pro absorpci, metabolismy v organismech, interakce uvnitř organismu

Tab. II. Přehled hlavních transportních procesů v půdě a faktorů, které je ovlivňují

Název	Proces	Faktor
Volatilizace	Ztráty způsobené výparem z půdy a rostlin	Tlak vodní páry, rychlost větru, teplota
Vyplavení	Vertikální a horizontální pohyb molekul v půdním profilu	Půdní vlhkost, zastoupení makropórů, zrnitostní složení, obsah jílu a organické hmoty, úhrn srážek, závlahy
Adsorpce	Vazba molekul na rostliny, půdu a půdní sedimenty	Obsah jílu a organické hmoty, zastoupení jílových minerálů, vlhkost půdy
Absorpce	Příjem molekul kořeny rostlin a živočichy	Transport buněčnou membránou, doba kontaktu, přístupnost
Eroze	Pohyb způsobený činností větru a vody	Úhrn srážek, rychlost větru, velikost jílových a organických částic, na kterých je molekula adsorbována

Sorpce herbicidů v půdě

K sorpci dochází v případě zvýšení koncentrace látky na fázovém rozhraní, ve srovnání s okolním prostředím, důsledkem nevyvážených sil na povrchu sorbentu. Sorpce je klíčovým faktorem pro další reakce, kterým herbicidy po vstupu do půdy podléhají (degradace, perzistence, vyplavování, povrchový odtok a volatilizace). Rozhoduje o tom, jak je herbicid rozdělen mezi pevnou, kapalnou a plynnou fázi půdy, čímž ovlivňuje účinnost herbicidu.

Sorpce herbicidů v půdě zahrnuje protikladné pochody adsorpce a desorpce, které probíhají současně při ustalování dynamické rovnováhy mezi pevnou, kapalnou a plynnou fází půdy. Základem adsorpčních a desorpčních procesů je atraktivita molekul pro aktivní povrch minerálních a organických komponentů (jílu, organické hmoty a oxidů). Herbicid, který je půdou silně adsorbován, podléhá méně transportním a degradačním procesům, a proto bude v půdě setrvávat delší dobu.

Sorpce herbicidů v půdě probíhá ve dvou fázích. Po počáteční rychlé sorpci na půdní koloidy následuje pozvolné přiblížení k chemické rovnováze, které může trvat několik dnů, týdnů, eventuálně měsíců (7). Hlavními faktory ovlivňujícími sorpci herbicidů v půdě jsou fyzikálně-chemické vlastnosti účinné látky, fyzikálně-chemické vlastnosti půdy a povětrnostní podmínky.

Adsorpci herbicidů půdou ovlivňuje široká řada mechanismů. Tyto mechanismy neprobíhají většinou všechny současně. V závislosti na pH půdy a povaze funkčních skupin herbicidů může probíhat dva i více těchto procesů současně. Vazby mezi metabolity herbicidů a půdou mohou být značně odlišné od vazeb mezi půdou a molekulou původní účinné látky. Sorpční procesy, které jsou reverzibilní běžnými extrakčními metodami, nemusí být dostatečné pro uvolnění reziduí herbicidů z půdy (8). O tom, který z těchto mechanizmů se při adsorpci uplatní nejvíc, rozhodují fyzikálně-chemické vlastnosti úč. látky herbicidů, půdního roztoku a povrchu, na kterém adsorpce probíhá (9). Podle Hamakera a Thompsona (10) a Gevaoa (8) se při adsorpci herbicidů uplatňují především: hydrofobní vazba, van der Waalsovy síly, koordinační vazba, iontová výměna, chemisorpce, magnetická vazba, výměna ligandů a kovalentní vazba. Nir et al. (11) udávají, že nejvýznamnějšími typy interakcí, které ovlivňují vazbu organických kationů na jílové minerály, jsou van der Waalsovy síly, iontové síly a vodíkový můstek.

Účinné látky herbicidů jsou v půdě poutány především na aktivní povrchy organického a minerálního původu a částečně též na koloidní struktury anorganických sloučenin typu oxidů a hydroxidů, jde o tzv. organickomineralní sorpční půdní komplex (SPK). Sorpční kapacitu půdy vyjadřuje kationtová výměnná kapacita (KVK). Rovnovážný stav mezi koncentracemi herbicidu adsorbovaného a herbicidu v půdním roztoku a pevnou fází vyjadřuje adsorpční koeficient (K_D), který je možné vztáhnout k množství uhlíku v půdní organické hmotě a vyjádřit jej jako adsorpční koeficient (K_{OC}). Z hlediska sorpce v půdě mají kromě půdních vlastností rozhodující význam chemické a fyzikálně-chemické vlastnosti herbicidů. Půdní organické látky a jílové částice mají obvykle záporný náboj – kladně nabité herbicidy a herbicidy, které mohou přijímat proton (při vhodném pH jsou to např. triaziny), jsou proto půdou silně sorbovány.

Většina účinných látek herbicidů jsou ve vodě špatně rozpustné nepolární sloučeniny, které tvoří nepravé roztoky. S rozpustností ve vodě roste zpravidla stupeň adsorpce. Kromě polarity herbicidu má na sorpci vliv i struktura molekuly. Vyšší adsorpci vykazují molekuly s delšími alkylovými, chlor- a chlorfenoxy- substituenty.

Z faktorů prostředí, ovlivňujících sorpci herbicidů, patří mezi nejvýznamnější obsah vody v půdě. Molekuly vody disociují na ionty H^+ a OH^-, soupeří s molekulami (ionty) herbicidu o volné místo na SPK, proto je za sucha sorpce herbicidů obvykle vyšší, než ve vlhké půdě (12). Půdy s vyšší sorpční schopností poutají herbicid případně jeho metabolity na SPK, a tím částečně omezí příjem herbicidu rostlinou (13). Na těchto půdách však často dochází následně k postupnému uvolňování herbicidu (po srážkách), což může být pozitivní z hlediska zamezení vzcházení nových plevelů v průběhu vegetace, ale může to způsobit problémy při vzcházení následných plodin, případně náhradní plodiny (14). Na půdách s nižší sorpční schopností roste se zvyšující se dávkou riziko poškození plodiny, neboť herbicid není v půdě

vázán SPK a jeho příjem rostlinami je po aplikaci výrazně vyšší, než na těžších půdách. Pro dosažení stejné účinnosti je tedy na půdách s vyšší sorpční schopností nutné aplikovat vyšší dávku herbicidu, než na půdách s malou sorpční schopností. Dávka půdních herbicidů musí být proto přizpůsobena konkrétním půdním vlastnostem, zejména zrnitostnímu složení a obsahu organické hmoty.

Význam organické hmoty pro adsorpci herbicidů byl prokázán řadou autorů (10, 15, 16). Obecně se soudí, že organická hmota je ve většině půd a u většiny herbicidů rozhodujícím faktorem pro rozsah adsorpce. Calderbank (17) a Bollag et al. (18) udávají, že hlavní úloha organické hmoty spočívá ve snížení dostupnosti molekul herbicidu pro interakce s biotickou složkou půdy.

Na různé složení půdní organické hmoty a rozdílnou reaktivitu jejích jednotlivých frakcí vůči pesticidům upozorňuje Stevenson (19) a Kozák (16). Valla et al. (20), stanovili adsorpční koeficienty Freundlichovy izotermy pro huminové kyseliny a fulvokyseliny na třech půdních typech. Ve všech případech prokázal, že *chlortoluron* byl více sorbován fulvokyselinami než huminovými kyselinami. Také L'Hopitault a Pommery (21) přikládají vyšší význam pro sorpci pesticidů fulvokyselinám. Ruggiero et al. (22) prokázali u *acifluorfenu* různý rozsah sorpce na fulvokyseliny získané z odlišných půd. Kodešová et al. (23) upozorňuje, že na sorpci herbicidů v půdě má kromě výše zmiňovaných půdních vlastností vliv také obsahu karbonátů, půdní salinita, nasycení sorpčního komplexu a specifická hmotnost půdy.

Významný vliv na sorpci herbicidů v půdě mají také jílovité částice půdy (tab. III.). Adsorpce herbicidu uvnitř krystalických mřížek jílových minerálů může být někdy ireverzibilní a pesticid tak může být na dlouhou dobu uchráněn před mikrobiálním rozkladem. Jindy mohou být herbicidy adsorbovány pouze slabě, nebo nemusí k adsorpci dojít vůbec. Vnější adsorpce na jílové minerály je obvykle reverzibilní. Typ jílového minerálu ovlivňuje jak kvalitu adsorpce herbicidu, tak následnou rezistenci vůči desorpci a mikrobiálnímu rozkladu (24).

Velmi výrazně ovlivňuje sorpci některých herbicidů v půdě pH půdy (25 a 26). Půdní reakce ovlivňuje stupeň disociace herbicidů (vznik iontů) s kyselou nebo zásaditou reakcí v půdním roztoku a tím ovlivňuje rozpustnost, sorpci a rozpad iontů herbicidu. Triazinové herbicidy a některé sulfonylmočoviny (*triasulfuron, chlorsulfuron, metsulfuron, prosulfuron, primisulfuron* atd.) vykazují vyšší sorpci na zásaditých půdách, než na půdách kyselých (14 a 27). Naopak sorpce *isoxaflutole* klesala se zvyšujícím se pH půdy (13 a 25).

Vliv teploty na sorpční pochody je značně rozdílný podle jednotlivých účinných látek a půdních typů. Vliv teploty na adsorpci je přímou indikací síly adsorpce. Čím slabší je síla vazby, tím méně je adsorpce ovlivněna teplotou. Adsorpce patří mezi exotermní procesy. Se stoupající teplotou se adsorpce snižuje. Zvýšením teploty však dochází k urychlení procesů probíhajících v půdě, což přispívá k dlouhodobé adsorpci za vyšších teplot. Tím se kompenzuje snížení adsorpce, ke které běžně dochází při zvýšení teploty (10).

Teplota půdy má zásadní vliv také na klíčivost, energii klíčení, vzcházivost a růst plevelů, čímž významně ovlivňuje účinnost půdních herbicidů. Jsou-li půdní herbicidy aplikovány za nižších teplot, je obvykle dosaženo vyšší účinnosti, protože při nižších teplotách rostliny pomaleji vzcházejí a jejich metabolizmus je pomalý a nemůže proto herbicidní látky odbourávat dostatečně rychle (28). Na druhou stranu, extrémně vysoké teploty mohou vyvolávat poškození plodiny v důsledku vystavení rostliny hned několika stresům.

Tab. III. Přehled základních jílových minerálů a jejich sorpčních vlastností (Sparks, 1995)

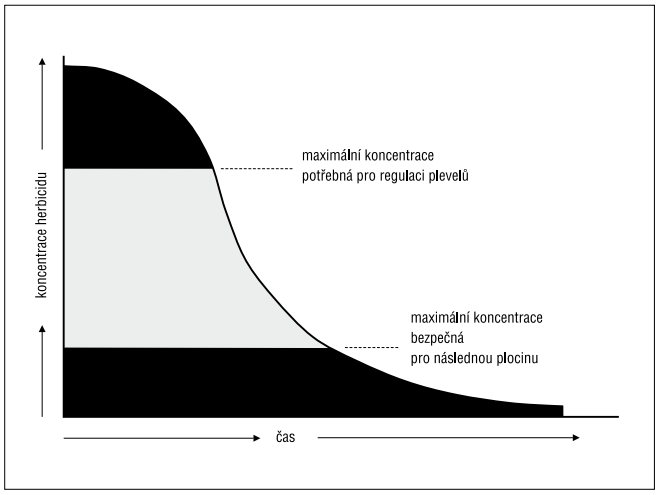
Minerál	Specifický povrch ($m^2.g^{-1}$)	KVK ($cmol.kg^{-1}$)
Primární minerály		
Muskovit	60–100	10–40
Biotit	10–100	10–40
Sekundární minerály		
Kaolinit	7–30	2–15
Hallosit	10–45	10–40
Montmorillonit	600–800	80–150
Dioctahedral vermiculit	50–800	10–150
Thioctahedral vermiculit	600–800	100–200
Alofán	100–800	5–350

Degradace herbicidů v půdě

Na degradaci herbicidu po aplikaci má vliv mnoho faktorů. Před vstupem pesticidů do půdy jsou rozkládány světlem, transportovány vzduchem nebo mohou být adsorbovány listy rostlin. Po vstupu do půdy podléhají řadě transformačních procesů, které jsou ovlivněny také poměrem mezi kapalnou, pevnou a plynnou složkou půdy (6). Pro rychlost degradace pesticidů v půdě mají hlavní význam půdní vlhkost a teplota (29, 30, 1). Pesticidy mohou být rozloženy jednoduchými chemickými procesy, například hydrolýzou (6, 32). Daleko důležitější pro degradaci pesticidů v půdě jsou však biochemické reakce řízené mikroorganizmy. Degradační procesy v půdě jsou představovány transformací molekuly postupným odbouráváním nebo inaktivací fytotoxických částí (toxoforů) molekuly.

Perzistence je schopnost herbicidů zůstávat v aktivní formě v půdním prostředí po dobu, která je zapotřebí k jejich rozkladu, aby koncentrace jejich reziduí byla pod mezí detekce chemické analýzy. Perzistence chemikálií je odrazem jejich rezistence k biotickému a abiotickému rozkladu. Protože mez detekce je rozdílná pro různé chemikálie a čas potřebný pro jejich rozložení může být dlouhý, používá se pro hodnocení rychlosti degradace čas potřebný k rozložení 50 % chemikálie (half-live, DT_{50}) (31). Analogicky jsou od této hodnoty odvozeny DT_{10} či DT_{90}, které udávají časový interval, za který dojde k degradaci 10 %, resp. 90 % herbicidu. Tuto vlastnost herbicidů je třeba respektovat při výběru následných, ale především náhradních plodin, které mohou být rezidui herbicidů poškozovány (obr. 2.). Ideální herbicid aplikovaný do půdy nebo na její povrch by měl v půdě setrvávat tak dlouho, dokud je zapotřebí jeho plevelohubná účinnost, ale ne tak dlouho, aby jeho rezidua ovlivňovala následné plodiny (33). Dlouhou perzistenci v půdě mají především triaziny, uracily, dinitroaniliny, isoxazolidinynony, imidazolinony, některé sulfonylmočoviny, některé pyridin karboxylové kyseliny.Doba perzistence jednotlivých herbicidů v půdě je odlišná a vypovídá o schopnosti molekuly herbicidu odolávat degradačním procesům,

Obr. 2. Průběh degradace herbicidu v půdě v čase s označením mezní koncentrace pro zajištění dostatečné účinnosti na plevele a zajištění bezpečného pěstování následné plodiny



především mikrobiologickému rozkladu. Perzistenci tedy ovlivňuje složení a aktivita půdních mikroorganizmů, která je dále ovlivněna především půdní vlhkostí, půdní teplotou a obsahem organické hmoty, pH půdy, obsahem kyslíku a zásobeností živinami (34, 33, 36, 37).

Mikrobiologická degradace

Půdní mikroorganizmy mají pro degradaci herbicidů v půdě zásadní význam (37, 38, 39, 40). Biodegradace je dekompoziční jev řízený populací mikroorganizmů (hlavně bakterie, aktinomycety a houby), která díky své aktivitě a diverzitě tvoří komplexní půdní mikroflóru. Chemická stabilita sloučenin, jejich adsorpce půdními komponenty a jejich účinek na půdní mikroflóru řídí degradaci stejně jako faktory související s prostředím (teplota, obsah vody, složení půdy), které má velký vliv na růst a funkci půdní mikroflóry (41).

Mikroorganizmy jsou schopné degradovat širokou řadu chemikálií. Od jednoduchých polysacharidů, aminokyselin, bílkovin a tuků atd. až po komplexní materiály, jakými jsou například rostlinná rezidua, vosky a gumy. Mikroorganizmy jsou rovněž schopny degradovat syntetické sloučeniny (32).

V případě, že mikroorganizmy využívají jako zdroj energie uhlík, který je součástí molekul pesticidů, jsou tyto reakce nazývány metabolické. V případě, že mikroorganizmy nejsou schopny molekulu pesticidu využít jako zdroj energie a tato molekula je rozkládána například uvolňováním hydrolytických enzymů vzniklých při rozkladu jiného substrátu, jedná se o reakce kometabolické. Degradační procesy se nejčastěji odehrávají v kapalné fázi půdy. Transport rozpuštěné látky půdním profilem je ovlivněn nejen tokem půdního roztoku, ale hlavně sorpcí rozpuštěné látky (6).

Úplná mineralizace herbicidů až na CO_2 je řídkým jevem. Většina uhlíku z herbicidů tvoří zbytková rezidua, která jsou přijata rostlinou nebo některými jinými mikroorganizmy. Mikrobiálnímu odbourávání herbicidů se připisuje značný význam především u triazinů, některých močovin, karbamátů a řady dalších skupin. Na degradaci herbicidů se podílejí i vyšší rostliny (plodiny i plevele), které mají schopnost účinnou látku herbicidu přijímat a metabolizovat, nebo ukládat ve formě neaktivních konjugátů v buněčných stěnách a vakuolách. K rychlejší degradaci herbicidů v půdě může vést umělá inokulace půdy mikroorganizmy, které jsou schopné herbicid rozložit. Za tímto účelem jsou využívány čisté mikrobní kultury nebo půdní suspenze, které obsahují mikroorganizmy přizpůsobené půdním podmínkám. Přirozená mikroflóra může hrát roli při rozmnožování a udržování degradační schopnosti v půdě a přenosu genetického materiálu nesoucího určité genetické znaky inokula. Vliv inokula na degradaci pesticidů závisí na stupni jeho adaptace k podmínkám prostředí (42).

Chemická degradace

K chemické degradaci dochází zpravidla v půdním roztoku a na fázovém rozhraní pevná fáze-kapalina nebo v sedimentech. Hlavními degradačními procesy, které se odehrávají v půdním roztoku, je hydrolýza a oxidačně-redukční reakce. Chemická degradace probíhá většinou v silně kyselém nebo zásaditém prostředí. Pokud hodnota pH půdy nabývá tyto extrémní hodnoty, snižuje se výrazně mikrobiální degradace a zvyšuje se podíl chemické degradace.

Při hydrolýze dochází k porušení vazeb molekuly účinné látky herbicidu během její reakce s vodou. Hydrolytickou reakcí dochází k výměně některých chemických skupin za hydroxylové skupiny. Protože vodíkové a hydroxidové ionty působí jako katalyzátory, je tato reakce výrazně závislá na pH půdy. Hydrolytickou reakcí dojde ke změně struktury molekuly účinné látky a tím obvykle i jejích vlastností, přičemž výsledné produkty jsou většinou méně toxické, než původní molekula. U pH senzitivních herbicidů může dojít k poměrně rychlému rozkladu i při nízkých odchylkách od neutrálního pH.

Chemické redox reakce probíhají obdobným způsobem jako biologické reakce. V aerobních podmínkách dochází k degradaci oxidací, v anaerobních podmínkách je hlavním mechanizmem degradace herbicidů redukce (43). Při oxidačně-redukčních reakcích dochází k přenosu elektronů a tvorbě redukovaných a oxidovaných forem. Rychlost redox reakcí je závislá na pH půdy a redukčním potenciálu. Redox reakce probíhající v půdě mohou být katalyzovány některými kovy, z nichž se jako nejdůležitější jeví železo a mangan. Oxidační reakce, které probíhají v půdním roztoku, mohou být přímo nebo nepřímo ovlivněny fotolýzou.

Fotolýza

Vlnová délka slunečního záření má velmi širokou amplitudu, přičemž pro fotolýzu je nejdůležitější ultrafialové záření. Jeho působením dochází k porušení vazeb molekul herbicidů. Protože ultrafialové záření není schopné proniknout do půdy, dochází k fotolýze pouze u molekul, které jsou slunečním zářením přímo zasaženy (na povrchu půdy, listech rostlin a v atmosféře). Fotolýza však není obvykle úplná a vznikají při ní pouze transformační produkty, které jsou podobné herbicidním metabolitům, vznikajícím i v jiných typech dekompozice (32).

Řada pesticidů je chemicky reaktivní a může docházet k jejich fotolýze a katalytickému odbourávání na povrchu jílových minerálů a organické hmoty (41, 44).

Metabolizmus rostlin

K degradaci herbicidů dochází rovněž jejích metabolizací v rostlinách, které herbicid přijaly (45).

Rychlost degradace je závislá na mnoha faktorech, které lze rozdělit do tří kategorií:

1. Půdní vlastnosti

Z půdních vlastností ovlivňuje perzistenci herbicidů v půdě především **mikrobiální aktivita**. Aktivita půdních mikroorganizmů je velmi výrazně ovlivňována půdní teplotou a vlhkostí, obsahem organické hmoty, zásobeností živinami, obsahem kyslíku, ale také pH půdy (35, 37). V suché, chladné a na živiny chudé půdě se mikrobiální aktivita velmi významně snižuje, podobně jako při nedostatku kyslíku v půdě, takže na utužených půdách nebo po vytvoření půdního škraloupu bývá degradace herbicidů pomalejší.

Perzistence herbicidů v půdě je významně ovlivněna také **zrnitostním složením** půdy a obsahem organických látek. Tyto půdní vlastnosti působí především na sorpci, čímž ovlivňují dostupnost herbicidu pro mikrobiologickou degradaci, proplavování a vypařování herbicidu z půdy. Obecně lze říci, že na půdách s vysokým obsahem jílovitých částic a organické hmoty je perzistence herbicidů delší, než na půdách písčitých s nízkým obsahem organické hmoty. Na druhou stranu je však třeba si uvědomit, že na půdách s vyšší půdní sorpcí (obvykle vyšší obsah humusu a jílovitých částic) je obvykle vyšší mikrobiální aktivita, potažmo degradace herbicidů (42).

Perzistence triazinů a většiny sulfonylmočovin je významně ovlivňována **pH půdy**. Chemická i biologická degradace těchto herbicidů je nižší v zásaditých půdách (46). Naopak perzistence imidazolinových herbicidů je vyšší na půdách s nižším pH, což je způsobeno vyšší rostoucí sorpcí těchto herbicidů, pokud hodnota pH klesne pod 6. Také biotická degradace je pH půdy významně ovlivněna. Nejvyšší mikrobiální aktivita půdy bývá zpravidla při neutrální půdní reakci, přičemž na půdách extremně kyselých nebo zásaditých je mikrobiální aktivita výrazně snížena.

2. Klimatické a povětrnostní podmínky

Z meteorologických charakteristik ovlivňuje rychlost degradace herbicidů v půdě především teplota, vlhkost a sluneční záření. S rostoucí teplotou a vlhkostí půdy obvykle klesá perzistence herbicidů v půdě, neboť biotické i abiotické degradační procesy jsou úzce závislé na teplotě a vlhkosti. Výrazně vyšší perzistenci mají proto herbicidy v extremně suchých nebo chladných oblastech. Protože většina transportních a degradačních procesů, kterým herbicidy v půdě podléhají, probíhá v půdním roztoku, má půdní vlhkost pro chování herbicidů v půdě zásadní význam.

Některé herbicidy (především ty které jsou formulovány jako pravé roztoky) mohou být degradovány slunečním zářením (fotodegradace). Zastínění půdy např. porostem plodiny nebo plevely (strniště) může výrazným způsobem prodloužit dobu degradace těchto herbicidů. K rozkladu herbicidů slunečním zářením však může dojít pouze na povrchu půdy nebo na povrchu rostlin (při postemergentní aplikaci). Prostupnost světelného záření půdou je silně ovlivněna půdním typem, přičemž klesá s poklesem velikosti půdních částic a s růstem tmavých složek půdy. Světelná prostupnost půdou klesá u většiny půd pod 0,01 % již v hloubce do 4 mm (47). Na degradaci herbicidů se podílí především UV záření. Výrazný rozklad slunečním zářením byl zjištěn např. dinitroanilinů (*trifluralin, pendimethalin*), *paraquatu, oxyfluorfenu* a některých substituovaných močovin. Významný vliv má sluneční záření také na degradaci některých listových herbicidů např. *clopyralidu*, který jinak vykazuje v půdě dlouhou perzistenci (37).

3. Vlastnosti herbicidů

Perzistenci herbicidů v půdě ovlivňuje především jejich rozpustnost ve vodě, těkavost a citlivost molekul účinné látky k biotické a abiotické degradaci. Herbicidy dobře rozpustné ve vodě jsou snadněji přístupné pro biotickou i abiotickou degradaci. Herbicidy vykazující vyšší tenzi par (těkavost) se mohou z půdy odpařovat, přičemž s rostoucí teplotou a vlhkostí půdy se těkavost zvyšuje. Většina preemergentních herbicidů je však za normálních podmínek netěkavá, herbicidy s vyšší těkavostí (např. *pendimethalin* a *clomazone*) je třeba včas zapravit do půdy, kde těkavost působí pozitivně (lepší rozptýlení herbicidu v půdě). Významný vliv na perzistenci herbicidů v půdě má také jejich chemická struktura.

Rychlost rozkladu herbicidu může být také výrazně zpomalena, pokud dojde k jeho proplavení do podorničí, kde je obvykle malá mikrobiální aktivita a celkově nepříznivé podmínky pro degradaci (48, 49).

Perzistenci herbicidu v půdě významně ovlivňuje také hloubka a technologie zpracování půdy. Zejména na těžkých studených půdách náchylných k dlouhému reziduálnímu působení herbicidů je při mělkém zpracování půdy třeba počítat s možným reziduálním působením herbicidů na následnou plodinu (fytotoxicita), neboť nedojde k jejich zaklopení do hlubších vrstev a tím ke snížení jejich koncentrace v povrchové vrstvě půdy (obr. 3.).

Podle některých autorů (50) dochází k rychlejší degradaci herbicidů (testováno na *atrazinu*), pokud není uplatňováno žádné zpracování půdy a herbicid tedy není zapraven do půdy.

Některé herbicidy (např. *paraquat* a *diquat*) jsou v půdě tak silně poutány, že přestože je jejich perzistence poměrně dlouhá, nemohou být rostlinami přijímány.

Mobilita a transportní pochody

Transport účinné látky v půdním prostředí probíhá:

- vertikálně – konvekcí půdními makropóry (po srážkách či závlaze),
- horizontálně – povrchovým odtokem (časté po přívalových srážkách a na utužené půdě),
- všesměrně – difuzí a dispergací v důsledku vyrovnávání měnících se koncentrací mezi aktivními povrchy a fázemi.

Intenzita transportu účinné látky v půdě závisí na její rozpustnosti ve vodě, sorpci a perzistenci v půdě. I velmi pohyblivé herbicidy (vysoká vodorozpustnost a nízká sorpce) mohou být během transportních pochodů rychle degradovány, pokud nejsou dostatečně perzistentní, a naopak, i herbicidy s dlouhou perzistencí v půdě a vysokou rozpustností ve vodě nejsou schopné transportu, pokud jsou v půdním prostředí pevně sorbovány.

Z vnějších faktorů, které ovlivňují transport účinné látky v půdním prostředí, má nejvýznamnější vliv zrnitostní složení a obsah organické hmoty v půdě (viz sorpce).

Mobilita herbicidu v půdním prostředí je velmi důležitá nejen z hlediska fytotoxicity (u herbicidů jejichž selektivita je založena pozičně), ale také z hlediska možné kontaminace povrchových a podzemních vod. Proto jsou nově povolované účinné látky herbicidů z tohoto hlediska velmi přísně testovány – jak experimentálně v půdních monolitech, tak s využitím matematických modelů.

Gustafson (51) doporučuje použít pro posouzení rizik proplavení herbicidu do podzemních vod parametr GUS (Groundwater Ubiquity Score). Tento parametr se vypočítá z rozpustnosti a poločasu rozpadu herbicidu. Pokud je GUS > 2,8, je herbicid z půdy snadno vyplavován. Pokud je GUS < 1,8, není herbicid z půdy vyplavován a nepředstavuje potenciální hrozbu pro kontaminaci životního prostředí.

Odpařování (těkání) u většiny herbicidů nezpůsobuje významné ztráty, při vyšších teplotách se však může uplatnit. Významná je těkavost např. u dinitroanilinů (*triallate* a *trifluralin*). Zapravením herbicidu do půdy se ztráty omezí, navíc vysoká těkavost bývá následně výhodná, neboť je zajištěna vysoká disperze a aktivita herbicidu i v suchých podmínkách (šíření herbicidu půdním vzduchem). Zapravení však lze provést pouze u herbicidů vysoce selektivních pro danou plodinu (44). Příliš hluboké zapravení herbicidu může ovšem způsobit jeho naředění v půdním roztoku, čímž se obvykle sníží účinnost a prodlouží jeho perzistence. Nevhodná aplikační technika nebo zapravení herbicidu do přemokřené půdy může způsobit nerovnoměrnou nebo nedostatečnou účinnost herbicidu.

Působení herbicidů na půdní mikroorganizmy

Herbicidy mohou snižovat mikrobiální aktivitu půdy tím, že působí na půdní mikroorganizmy, a to buď přímo, nebo nepřímo. V běžných polních podmínkách se po aplikaci herbicidu mikroflóra obnovuje za několik týdnů, pouze vysoké dávky perzistentních herbicidů mohou ovlivnit mikrobiální aktivitu na delší dobu. Opakovaná a nevhodná aplikace herbicidů může vést ke změně v půdní mikroflóře. Jestliže je půdní mikroflóra obnovena do 30 dnů po aplikaci herbicidu, je ekologický důsledek zanedbatelný. Jestliže se mikrobiální rovnováha obnovuje dobu delší než 60 dní, je tato skutečnost z ekologického hlediska závažná.

Při dlouhodobém používání stejného herbicidu dochází často k adaptaci mikroorganizmů na příslušnou účinnou látku (nebo chemickou skupinu), která je pak rychleji degradována a ztrácí předčasně účinnost.

Některé herbicidy (např. *2,4-D*) mohou zásadním způsobem působit na některé užitečné bakterie, např. rodu *Rhizobium* (fixují dusík v kořenech bobovitých rostlin), aktinomycéty a další organizmy, které rozkládají organické látky. Méně citlivé jsou houby a aerobní fixátoři dusíku. Jiné herbicidy (např. *bromoxynil*) mají inhibiční účinek na nitrifikační bakterie.

Tato práce vznikla za podpory projektu MSM 6046070901 a NAZV QH71254.

Souhrn

Před vstupem herbicidu do půdy mohou být herbicidy rozkládány světlem, transportovány vzduchem nebo mohou být absorbovány listy rostlin. Převážná část aplikovaného přípravku však vstupuje do půdy. Působením abiotických a biotických faktorů podléhají herbicidy řadě transportních a transformačních procesů. To, které procesy a v jaké míře se nejvíce uplatňují, ovlivňují hlavně fyzikálně-chemické vlastnosti půdy a herbicidu a povětrnostní podmínky. Z hlediska účinnosti, selektivity k plodině a chování herbicidu k životnímu prostředí jsou důležité především sorpce, pohyb a perzistence v půdě.

Klíčová slova: perzistence herbicidů, degradace herbicidů, sorpce herbicidů, transport herbicidů v půdě.

Literatura

1. Costa, A. G. F. et al.: Effect of wind intensity, pressure and nozzles on spray drift from preemergence herbicide applications. *Planta Daninha*, 25, 2007 (1), s. 203–210.
2. Jursík, M. et al.: Mechanizmy účinku herbicidů a projevy jejich působení na rostliny: Inhibitory buněčného dělení – inhibitory stavby mikrotubulů. *Listy cukrov. řepař.*, 127, 2011 (2), s. 52–55.
3. Jursík, M. et al.: Mechanizmy účinku herbicidů a projevy jejich působení na rostliny: Růstové herbicidy (syntetické auxiny). *Listy cukrov. řepař.*, 127, 2011 (3), s. 88–92.
4. Tagle, M. G. S. et al.: Time evolution and competing pathways in photodegradation of trifluralin and three of its major degradation products. *Photochemical & Photobiological Sci.*, 4), 2005 (11), s. 869–875.
5. Zander, Ch. et al.: Field-Scale Study of Chlortoluron Movement in a Sandy Soil over Winter: I. Experiments. *J. Environmental Quality*, 28, 1999, s. 1817–1823.
6. Richter, O.; Diekkrüger, B.; Nörtersheuser, P.: *Environmental Fate Modelling of Pesticides.* Weinhem: VCH Verlagsgesellschaft, 1996.
7. Streck, T.; Richter, J.: Field-Scale Study of Chlortoluron Movement in a Sandy Soil over Winter: II. Modelling. *J. Environmental Quality*, 28, 1999, s. 1817–1823.
8. Gevao, B.; Semple, K. T.; Jones, K. C.: Bound pesticides residues in soil. *Environmental Pollution*, 108, 2000, s. 3–14.
9. Scow, K. M.; Johnson, S. R.: Effect of sorption and biodegradation of soil pollutants. *Advance in Agronomy*, 58, 1997, s. 2–55.
10. Hamaker, J. W.; Thompson, J. M.: Adsorption. In Goring, C. A. I.; Hamaker, J. W. (Eds.): *Organic chemicals in the soil environment.* New York: Marcel Dekker, 1972.
11. Nir, S. et al.: Adsorption of organic cations on clay: Experimental results and modeling. In Yariv, S.; Cross, H. (Eds.): *Organo-Clay Complexes and Interaction.* New York, Basel: Marcel Dekker, 2002, s. 193–222.
12. Yaduraju, N. T.: Effect of plant – Growth stage and environmental– factors on the activity of isoproturon against small canary grass (Phalaris-minor), *Indian J. Agronomy*, 36, 1991, s. 202–206.
13. Mitra, S.; Bhowmik, P. C.; Xing, B. S.: Sorption and desorption of the diketonitrile metabolite of isoxaflutol in soil. *Environmental Pollution*, 108, 2000, s. 183–190.
14. Soukup, J. et al.: *Comparison of sulfonylurea herbicides from the aspect of phytotoxicity in following crops.* 12th EWRS Symphosium, 2002, s. 120–121.
15. Hassett, J. J.; Banwart, W. L.; Griffin, R. A.: Correlation of compound properties with sorption characteristics of nonpolar compounds by soils and sediments: Concepts and limitations. In Francis, C. W.; Auerbach, S. I. (Eds.): *Environment and solid wastes: Characterization, treatment, and disposal.* Boston: MA, Butterworths, 1983, s. 161–176.
16. Kozák, J.: Soil organic matter as factor influencing the fate of organic chemicals in the soil environment. In Piccolo, A. (Ed.): *Humic Substances in Terrestrial Ecosystem.* Amsterdam: Elsevier, 1996.
17. Calderbank, A.: The occurrence and significance of bound residues in soil. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 108, 1989, s. 72–103.
18. Bollag, J. M.; Myers, C. J.; Minard, R. D.: Biological and chemical interaction of pesticides with soil organic mater. *Science of the Total Environment*, 123/124, 1992, s. 205–217.
19. Stevenson, F. J.: Organic matter reactions involving herbicides in soil. *J. Environment Quality*, 1, 1972, s. 333–343.
20. Valla, M. et al.: Adsorption of chlortoluron by humic and fulvic acids. In *Studies about Humus.* Trans. Symposium Humus et Planta VIII. Prague, 1983, s. 115–118.
21. L'Hopitault, J. Ch.; Pommerey, J.: La pouvoir complexant de differentes fraction de matieres humiques vis á vis des pesticide set des métaux. *Science del´ lau,* 1, 1982, s. 85–92.
22. Ruggiero, P. et al.: Adsorption of the herbicide acifluorfen on humic acids. *Science of Total Environment*, 123, 1992 (214), s. 93–100.

Obr. 3. Poškození jarního ječmene rezidui herbicidu použitého v předchozím roce v kukuřici; pravděpodobnost poškození následné plodiny je vyšší při předávkování herbicidu, na těžších půdách, za sucha a při použití minimalizačních technologii zpracování půdy

23. Kodešová, R. et al.: Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 2011, s. 540–550.
24. Burns, R. G.: Factors affecting pesticide loss from soil. In Paul, E. A.; McLaren, A. D. (Eds): *Soil Biochemistry*, 4, New York: Marcel Dekker, 1975.
25. Mitra, S.; Bhowmik, P. C.; Xing, B. S.: Sorption of isoxaflutole by five different soil varying in physical and chemical properties. *Pesticide Sci*., 55, 1999, s. 935–942.
26. Soukup, J. et al.: Influence of soil pH, rainfall, dosage, and application timing of herbicide Merlin 750 WG (isoxaflutole) on phytotoxicity level in maize (*Zea mays*). *Plant Soil and Environment*, 50, 2004 (2), s. 90–96.
27. Sparks, D. L.: Inorganic soil components. In *Environmental soil chemistry*. Academic Press, An Imprint of Elsevier, 2003.
28. Beltran, E. et al.: Kinetics of abiotic hydrolysis of isoxaflutole: Influence of pH and temperature in aqueous mineral buffered solution. *J. Agricult. and Food Chem*., 48, 2000, s. 4399–4403.
29. Patil, S. G. et al.: Degradation rates in soil of 1-benzyltriazoles and two triazole fungicides. *Pesticide Sci*., 22, 1998, s. 332–342.
30. Helweg, A.: Degradation and adsorption of 14C-MCPA in soil – influence of concentration, temperature and soil moisture content on degradation. *Weed Research*, 27, 1987, s. 287–296.
31. Walker, A.: Evaluation of a simulation model for herbicide movement and persistence in soil. *Weed Research*, 27, 1987, s. 143–152.
32. Torstensson, L.: Degradation studies. In Cornejo, J.; Jamet, P. (Eds.): *Pesticide/soil interaction*. Paris: Institut National de la Recherche Agronomique, 2000, s. 207–214.
33. Hurle, K.; Walker, A.: Persistence and prediction. In Hance, R. J. (Eds.): *Interaction between Herbicides and the Soil*. London: Academic Press, 1980, s. 83–122.
34. Walker, A.; Cotterill, E. G.; Welsch, S. J.: Adsorption and degradation of chlorsulfuron, metsulfuron-methyl in soils from different depths. *Weed Research*, 29, 1989, s. 281–287.
35. Ismail, B. S.; Kalithasan, K.: Bioactivity, adsorption and dissipation of pendimethalin in two Malaysian soils. *Tropical Agriculture*, 76, 1999 (4), s. 241–245.
36. Sarmah, A. K.; Kookana, R. S.; Alston, A. M.: Leaching and degradation of triasulfuron, metsulfuron-methyl and chlorsulfuron in alkaline soil profiles under field condition. *Australian Journal of Soil Reserch*, 38, 2000 (3), s. 617–631.
37. Ahmad, R. et al.: Dissipation of the herbicide clopyralid in an allophanic soil: Laboratory and field studies. *Analyst*, 128, 2003 (12), s. 1478–1484.
38. Rouchad, J. et al.: Effects of recent organic fertilizer treatment on herbicide diflufenican soil metabolism in winter wheat crops. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 42, 1994, s. 191–198.
39. Taylor-Lovell, S.; Sims, G. K.; Wax, L. M.: Effect of moisture, temperature, and biological activity on the degradation of isoxaflutole in soil, *J. Agricultural and Food Chemistry*, 50, 2002 (20), s. 5626–5633.
40. Gu, J.G.; Fan, Y.; Gu, J. D.: Biodegradability of atrazine, cyanazine and dicamba under methanogenic condition in three soils of China. *Chemosphare*, 52, 2003 (9), s. 1515–1521.
41. Cornejo, J.; Jamet, P.; Lobnik, F.: An insight into behaviour of pesticides in the soil. In Cornejo, J.; Jamet, P. (Eds.): *Pesticide/soil interaction*. Paris: Institut national de la recherche agronomique, 2000.
42. Kunc, F.: The role of microorganisms in degradation of synthetic pollutants in biosphere. In Piccolo, A. (Ed.): *Humic Substances in Terrestrial Ecosystem*. Amsterdam: Elsevier, 1980.
43. Wolfe, W. L.: Abiotic transformation of pesticide in natural waters and sediments. In Schnoor, J. L. (Ed.): *The Fate of Pesticides and Chemicals in the Environment*. New York: John Wiley and Sons, 1992, s. 93–103.
44. Parra, S.; Olivero, J.; Pulgarin, C.: Relationship between physochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO_2 suspension. *Environmental Pollution*, 36, 2002, s. 75–85.

45. Jursík, M. et al.: Důležité aspekty herbicidní ochrany – Způsoby založení selektivity herbicidů vůči plodině. *Listy cukrov. řepař.*, 127, 2011 (5), s. 178–183.
46. Curran, W. S.: Persistence of herbicides in soil. *Agronomy Facts*, 36, 1998, s. 1–4.
47. Benvenuti, S.: Soil Light Penetration and Dormancy of Jimsonweed (*Datura stramonium*) Seeds. *Weed Science*, 43, 1995, s. 389–393.
48. Vink, J. M. P.; Van der Zee S. E. A. T. M.: Some physicochemical and environmental factors affecting transformation rates and sorption of the herbicide metamitron in soil. *Pest. Sci.*, 46, 1996 (2), s. 113–119.
49. Rice, P. J.; Anderson, T. A.; Coats, J. R.: Degradation and persistence of metolachlor in soil: Effects of concentration, soil moisture, soil depth, and sterilization. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21, 2002 (12), s. 2640–2648.
50. Shelton, D. R.; Sadeghi, A. M.; Isensee, A. R.: Effect of tillage on atrazine bioavailability. *Soil Science*, 163, 1998 (11), s. 891–896.
51. Gustafson, D. I.: Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8, 1989, s. 339–357.

Jursík M., Soukup J., Holec J., Andr J.: Important Aspects of Chemical Weed Control: Behaviour of herbicide in the environment

Before entering the soil, herbicides can be decomposed by solar radiation, transported through the atmosphere or absorbed by plant leaves. The major part of applied herbicide can enter the soil. There, herbicides are affected by many transport and/or transformation processes caused by both biotic and abiotic factors. Which processes will play the role and how intensively is influenced especially by physical and chemical properties of the soil and the herbicide itself and also by environmental factors. From the point of view of herbicide efficacy, selectivity to crop species and its behaviour in the environment, mainly sorption, movement and persistence in the soil are the most important ones.

Key words: herbicide persistence, herbicide degradation, herbicide sorption, herbicide carry-over.

Kontaktní adresa – Contact address:

Ing. Miroslav Jursík, Ph. D., Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, Katedra agroekologie a biometeorologie, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6 Suchdol, Česká republika, e-mail: jursik@af.czu.cz