

VELIKA VARIABILNOST V RAZGRADNJI HERBICIDA GLIFOSATA – ALI JO LAHKO POJASNIMO Z LASTNOSTMI TAL?

Marjetka SUHADOLC¹

¹Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za agronomijo, Center za
pedologijo in varstvo okolja, Ljubljana

IZVLEČEK

1

Glifosat in njegov glavni metabolit aminometilfosfonska kislina (AMPA) sta pogosto detektirana v površinskih in podzemnih vodah. Za bolj učinkovite strategije varovanja voda, je potrebno boljše razumevanje dejavnikov, ki vplivajo na razgradnjo glifosata v tleh, saj lahko le z zadostno mineralizacijo glifosata v tleh zmanjšujemo njegove izgube v okolju. V ta namen smo preučili potencial mineralizacije glifosata v večjem številu talnih vzorcev, s širokimi razponi teksture, vsebnosti organske snovi, pH, ter kationske izmenjevalne kapacitete. Ugotovili smo, da je razpon v mineralizaciji glifosata v različnih kmetijskih tleh lahko kar od 7 do 70% prvotno uporabljene količine v obdobju meseca dni. Razgradnja glifosata se je v večini preučevanih tal začela takoj po uporabi, hitrost mineralizacije je bila v splošnem največja prve štiri dni, nato se je s časom zmanjševala. Parameter tal z največjim vplivom na mineralizacijo glifosata je skupna izmenljiva kislost, ki povečuje njegovo adsorpcijo in s tem zmanjšuje razgradnjo. Rezultati so jasno pokazali na potrebo po prilagajanju uporabe glifosata in tudi drugih fitofarmaceutskih sredstev okoljskim danostim, posebno lastnostim tal. Potencialna tveganja bi morali ocenjevati že pred uporabo fitofarmaceutskih sredstev, ne le v postopkih registracije pripravkov, ampak predvsem kot del dobre kmetijske prakse z uporabniku prijaznimi orodji.

Ključne besede: pesticidi, usoda v okolju, mineralizacija, adsorpcija, izmenljiva kislost, dodatki organske snovi

ABSTRACT

LARGE VARIABILITY IN HERBICIDE GLYPHOSATE DEGRADATION - COULD IT BE EXPLAINED BY SOIL PROPERTIES?

Glyphosate and its main metabolite aminomethylphosphonic acid (AMPA) have frequently been detected in surface and ground waters. Since adequate glyphosate degradation in soil may reduce its losses to environment, improved understanding of factors underlying pesticide mineralization in soils is needed for more effective protection strategies. A large number of agricultural soils, differing in a variety of soil parameters, such as soil texture, soil organic matter content, pH, exchangeable ions were examined. The results showed that the mineralization of glyphosate in different agricultural soils

¹izr. prof. dr., Jamnikarjeva 101, SI-1000 Ljubljana, e-pošta: marjetka.suhadolc@bf.uni-lj.si

varied to a great extent, from 7 to 70% of the amount initially applied. Glyphosate mineralization started immediately after application, the highest mineralization rates were in general observed within the first 4 days, thereafter mineralization rates decreased over time. The most influential soil parameter governing glyphosate mineralization was exchangeable acidity, which increases its adsorption and consequently decreases degradation. The results clearly show the need for adapting glyphosate as well as other pesticides usage to environmental conditions, especially soil properties. Potential risk should be evaluated already before pesticide application, not only through registration procedures, but above all as part of best agricultural practice using user friendly tools.

Keywords: pesticides, fate in the environment, mineralisation, adsorption, exchangeable acidity, organic matter amendments

1 UVOD

2

Glifosat, N-fosfonometil glicin, je neselektivni herbicid s širokim spektrom delovanja. Učinkovit je za zatiranje tako širokolistnih kot ozkolistnih plevelov na njivah, travinju, v vinogradih in sadovnjakih. Na tržišče je prišel leta 1974, že kmalu pa je postal eden najbolj prodajanih herbicidov in kasneje tudi absolutno globalno najbolj prodajani herbicid (Benbrook, 2016). Velikanski razmah v uporabi glifosata je povzročila predvsem uvedba gensko spremenjenih rastlin odpornih proti glifosatu. Gensko spremenjene rastline odporne proti glifosatu sedaj predstavljajo že približno 56% njegove svetovne uporabe (Benbrook, 2016). Povečuje pa se tudi njegova uporaba v ne-kmetijske namene (ceste, železnice, parki, zatiranje invazivnih rastlin...). V Evropi, kjer uporaba gensko spremenjenih rastlin ni dovoljena, je uporaba glifosata omejena na ozek časovni okvir po žetvi oz. novi setvi, ko iz strnišča poženejo neželeni pleveli, zato je njegova kumulativna poraba manj zaskrbljujoča.

Glifosat po svojih karakteristikah sodi v skupino okoljsko razmeroma varnih fitofarmaceutskih sredstev (FFS). Zaradi hitre biološke razgradnje (Landry in sod., 2005; Grundmann in sod., 2008) in močne adsorpcije v tleh (Mamy in sod., 2005) ima majhen (zanemarljiv) potencial izpiranja (Borggaard in Gimsing, 2008; Klier in sod., 2008). Vendarle pa se lahko v določenih okoljskih razmerah tudi izpira v podtalnico, na primer v tleh z majhno sorptivno sposobnostjo in v tleh z izraženim makropornim tokom vode (Strange-Hansen in sod., 2004; Landry in sod., 2005; Borggaard and Gimsing, 2008). Glifosat in njegov glavni metabolit aminometilfosfonska kislina (AMPA) sta že bila detektirana v površinskih in podzemnih vodah na Norveškem, Švedskem, Danskem in Nizozemskem (Sørensen in sod., 2006; Adriaanse in sod., 2008; Keshteli in sod., 2011). Podobno so Silva in sod. (2017) v vseevropski študiji dokazali velik delež vzorcev tal z glifosatom in AMPA predvsem v južnih in severnih regijah, kar kaže na pomen upoštevanja okoljskih razmer pri njegovi uporabi. Na razgradnjo glifosata namreč veliki meri vplivata temperatura in vsebnost vode v tleh, razpon razpolovne dobe je lahko od nekaj dni do več mesecev samo v odvisnosti od temperature in vlažnosti tal (EFSA, 2013; Bento in sod., 2016).

Razgradnjo glifosata močno določajo tudi lastnosti tal, vendar jasne povezave med lastnostmi tal in razgradnjo glifosata do sedaj v literaturi ni, kljub precejšnjim prizadevanjem. Primerjava med številnimi študijami je namreč težavna zaradi velikih razlik med zasnovami poskusov. Dodatne težave povzročajo umetni eksperimentalni pogoji, posebno v vsebnosti vode in volumski gostoti tal, ki določata optimalne pogoje razgradnje. Nadalje, v večini študij preučujejo le enega do nekaj vzorcev tal, kar je premalo za iskanje korelacij vpliva posameznih talnih lastnosti na razgradnjo.

V naši študiji smo za ugotavljanje vpliva talnih lastnosti na razgradnjo glifosata izbrali večje število vzorcev tal (21), z velikimi razponi v bistvenih talnih lastnostih (tekstura, organska snov, CEC, pH...), ter izvedli poskus mineralizacije v optimalnih pogojih (T, vsebnost vode, gostota tal) za razgradnjo FFS.

2 MATERIALI IN METODE DELA

V prispevku so predstavljeni rezultati več študij (Nguyen in sod., 2018; Suhadolc s sod., 2010), iz katerih povzemamo rezultate razgradnje glifosata prvenstveno v slovenskih tleh. Preučili smo 8 vzorcev kmetijskih tal (Ap horizon) z območja Apaškega polja, ki so se razlikovali v teksturi (vsebnost peska 8% - 66%), vsebnosti organske snovi tal (1.6 % - 4,5%), pH (5,0 - 7,1), ter kationski izmenjevalni kapaciteti (13 - 30 mmolc 100 g⁻¹) (Pregl. 1). Mineralizacijo glifosata smo preučevali v kontroliranih pogojih: volumski gostoti tal 1,3 g cm⁻³, temperaturi 20 °C, ter optimalni vsebnosti vode v tleh za razgradnjo FFS, ki znaša -15 kPa (Schroll in sod., 2006).

Preglednica 1: Izbrane lastnosti talnih vzorcev iz Apaškega polja uporabljenih v raziskavi.

Vzorec	Tip tal (WRB)	pesek (%)	org. snov (%)	CEC	[Ca ²⁺] (mmolc/100g)	[H ⁺]	pH (CaCl ₂)
Ap	Fluvisol	66,4	2,6	15,0	11,1	1450	7,0
Sk	Fluvisol	67,5	1,6	13,0	10,8	1500	7,1
Ko	Fluvisol	33,8	4,5	18,8	10,8	3150	6,9
Lo_b	Stagnosol	21,9	1,7	17,0	9,5	5350	5,8
Lo_a	Stagnosol	10,3	4,3	29,6	16,4	9200	5,8
Ze	Fluvisol	41,3	2,9	20,0	7,8	10550	5,7
ZeP	Gleysol	11,8	1,9	15,1	4,4	9350	5,2
Br	Gleysol	8,3	2,8	19,8	7,2	11100	5,2

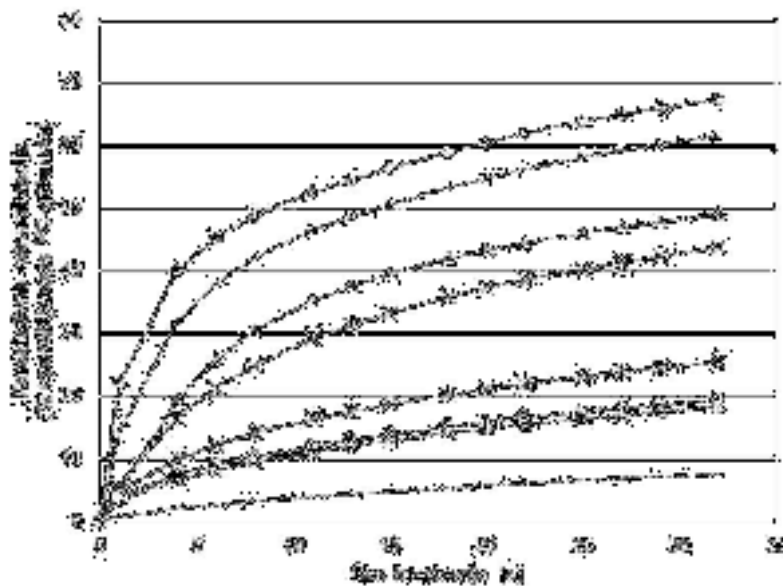
3 REZULTATI IN RAZPRAVA

3.1 Mineralizacija glifosata

Razpon v mineralizaciji glifosata med preučevanimi talnimi vzorci z Apaškega polja je bil zelo širok, po 32 dneh inkubacije se je v obliki ¹⁴CO₂ sprostito 7,6 do 67,3 % uporabljenega ¹⁴C označenega glifosata (Sl. 1, Pregl. 2). Mineralizacija je bila zelo

majhna, pod 30%, v štirih vzorcih tal: Brezje (Br), Žepovci (ZeP in Ze) ter Lomanoše (Lo_a). V preostalih slovenskih vzorcih pa je bila mineralizacija glifosata podobna kot v nemških vzorcih tal z razponom mineralizacije od 31,2 do 68,7% (Nguyen s sod., 2018). Izpostavimo lahko, da se je razgradnja začela takoj po nanosu glifosata, z največjo hitrostjo razgradnje v prvih 4 dneh, nato pa se je v času hitrost zmanjševala. O mineralizaciji glifosata brez prilagoditvene (*lag*) faze so poročali že drugi avtorji (von Wiren-Lehr in sod., 1997; Eberbach, 1998; Gimsing in sod., 2004a; Suhadolc in sod., 2010) in kaže na kometabolno pot razgradnje z nespecifičnimi encimi.

4



Slika 1: Kumulativna mineralizacija v inkubacijskem poskusu izražena v % uporabljenega ^{14}C -glifosata v preučevanih tleh Apaškega polja: od zgoraj navzdol: Ap, Sk, Ko, Lo_b, Lo_a, Ze, ZeP, Br.

3.2 Ostanki glifosata in metabolitov v tleh

Glifosat je bil določen v največjem deležu v ekstraktu tal z NaOH (18 - 88% uporabljenega ^{14}C -glifosata), metabolit AMPA in neznani ^{14}C -ostanki predstavljajo le majhen delež (Pregl. 2). Pričakovano je največ ^{14}C ostankov ($^{14}\text{C}_{\text{tot}}$) v tleh z majhno sposobnostjo mineralizacije, podobno velja za NaOH ekstrahirani glifosat. Na primer, v tleh z najmanjšo sposobnostjo mineralizacije (Br), je po 32 dneh ostalo še 88% a.s. glifosata. Glavni vzrok je močna adsorpcija glifosata na talne delce, domnevno na Al-ali Fe-oksidi (Duke s sod., 2012; Gimsing s sod., 2004a,b). Glifosat ima v primerjavi z drugimi FFS precej svojstvene sorpcijske značilnosti v tleh. Glifosat je majhna molekula s kar tremi polarnimi funkcionalnimi skupinami (karboksilno, amino in fosfonatno), ki imajo veliko afiniteto vezave na talne delce, posebno na trivalentna Al^{3+}

in Fe^{3+} . Največja izmenljiva kislost (H^+ in Al^{3+} ioni) v tleh z najmanjšo mineralizacijo glifosata, potrjujejo domnevo (Pregl. 1, Pregl. 2).

Preglednica 2: Usoda glifosata 32 dni po nanosu na vzorce tal v inkubacijskem poskusu. Vsi parametri so izraženi v % ^{14}C -uporabljenega glifosata.

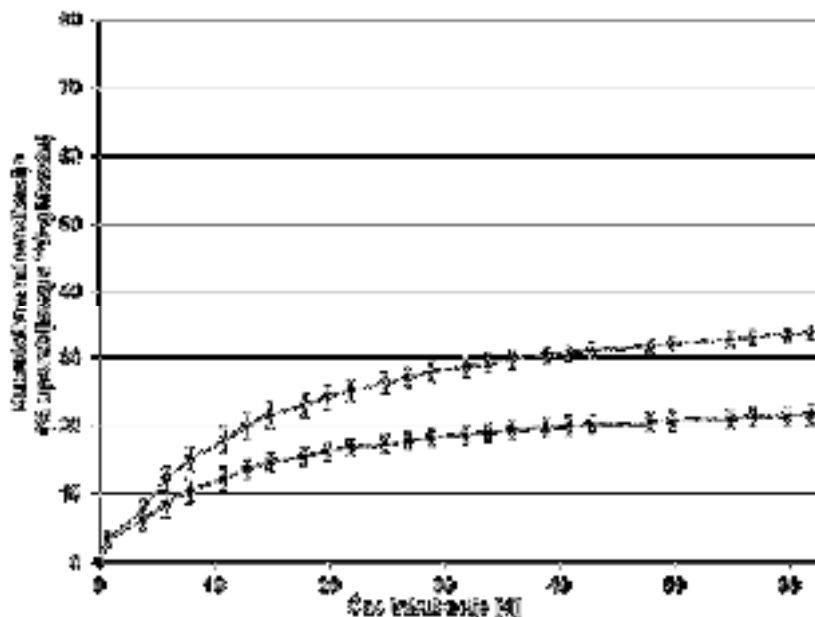
Tla	Mineralizacija		Sestava NaOH ekstrahiranih ostankov v tleh			
	$^{14}\text{CO}_2$ %	Topen glifosat - raztopina %	^{14}C tot %	^{14}C -Glifosat %	^{14}C -AMPA %	Ne-ekstrahirani ostanki v tleh ^{14}C -vezani ost. %
Ap	67,3	2,6	24,5	18,9	2,2	9,6
Sk	61,6	2,6	28,8	16,9	4,8	11,4
Ko	49,1	2,6	35,7	23,3	4,5	9,5
Lo_b	43,7	1,8	46,8	30,4	8,0	6,4
Lo_a	25,5	3,4	64,4	45,0	8,3	6,7
Ze	19,5	3,6	73,3	65,8	0,0	4,1
ZeP	18,4	3,5	78,5	55,9	11,3	2,7
Br	7,6	0,4	91,0	88,0	0,0	2,5

5

3.3 Vpliv lastnosti tal na razgradnjo glifosata

Multipla regresijska analiza vseh 21 vzorcev tal je pokazala, da je skupna izmenljiva kislost, določena po ekstrakciji z BaCl_2 , najbolj vpliven parameter tal, ki določa mineralizacijo glifosata, ob večji izmenljivi kislosti je mineralizacija značilno manjša (Nguyen in sod., 2018). Manjši, vendar še značilen vpliv sta imela tudi izmenljiv Ca (amon-acetatna ekstrakcija) in dostopen K (AL metoda). V analizo smo sicer vključili širok nabor talnih parametrov: % peska, % melja, % gline, pH, organska snov, TN, C/N, AL-P, AL-K, AlO_x in FeO_x , CEC, skupna izmenljiva kislost [H], izmenljivi bazični kationi. Podoben zaključek lahko povzamemo tudi, če upoštevamo samo tla Apaškega polja (Pregl. 1 in 2). Domnevamo, da bi z ukrepom apnjenja tal, adsorpcijo glifosata zmanjšali ter s tem povečali njegovo razgradnjo (Zhao in sod., 2009). Vendarle so potrebne nadaljnje raziskave, saj vpliv pH v območju 5,0 do 7,1 na mineralizacijo glifosata v naši študiji ni bil statistično značilen.

Razgradnjo glifosata lahko povečamo z organskimi dodatki tlem (Sl. 2), saj povečajo mikrobno biomaso in aktivnost, ki je bistvena za kometabolično pretvorbo glifosata do CO_2 (Suhadolc in sod., 2010; Muskus in sod., 2019), seveda do določene mere, v odvisnosti od prvotne sposobnosti tal za razgradnjo glifosata, in/ali prvotne vsebnosti organske snovi. Na primer, v tleh z majhnim potencialom za razgradnjo glifosata smo z organskim dodatkom tlem mineralizacijo značilno povečali, vendar le iz 22% na 34 % uporabljenega glifosata v dveh mesecih (Sl. 2).



6

Slika 2: Kumulativna mineralizacija glifosata v inkubacijskem poskusu izražena v % uporabljenega ^{14}C -glifosata v kontrolnih tleh (kvadrati) in v tleh z dodanim organskim dodatkom (krogi).

4 SKLEPI

Široka uporaba glifosata in s tem njegova vseprisotnost postavlja velike zahteve po varnosti glifosata, t.j. odsotnosti kakršnegakoli škodljivega vpliva na okolje, razen na ciljne organizme.

Rezultati naše raziskave so jasno pokazali ogromen vpliv lastnosti tal na mineralizacijo glifosata. Razpon mineralizacije v samo enem mesecu po uporabi je znašal od 7 do 70 % uporabljene količine, zato lahko posledično predvidevamo velike razlike med lokacijami v prenosih glifosata v širše okolje, bodisi z izpiranjem v podzemne vode bodisi s površinskim odtokom in erozijo v površinske vode.

Za zmanjševanje okoljskih tveganj je zato bistveno poznavanje usode glifosata v tleh, vključno s potencialom tal za razgradnjo in prenos v vodne vire, le tako lahko uporabo prilagodimo okoljskim danostim (podnebje, tla) že na ravni polja.

5 ZAHVALA

Poskusi mineralizacije glifosata so bili izvedeni na Helmholtz Zenter v Münchnu, pedološke analize na Centru za pedologijo in varstvo okolja, Biotehniške fakultete. Vzorčenje tal na Apaškem polju smo izvedli v sodelovanju s KGZS Murska Sobota. Vsem sodelujočim se iskreno zahvaljujem!

6 LITERATURA

- Adriaanse, P.I., Linders, J.B.H.J., van den Berg, G.A., Boesten, J.J.T.I., van der Bruggen, M.W.P., Jilderda, K., Luttk, R., Merkens, W.S.W., Stienstra, Y.J., Teunissen, R.J.M., 2008. Development of an assessment methodology to evaluate agricultural use of plant protection products for drinking water production from surface waters – A proposal for the registration procedure in the Netherlands. Alterra report 1635 ISSN, Wageningen.
- Benbrook, C.M., 2016. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. *Environmental Sciences Europe*, 28:3.
- Bento, C.P.M., Yang, X.M., Gort, G., Xue, S., van Dam, R., Zomer, P., Mol, H.G.J., Ritsema, C.J., Geissen, V., 2016. Persistence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in loess soil under different combinations of temperature, soil moisture and light/darkness. *Sci. Total Environ.* 572, 301–311.
- Borggaard, O.K., Gimsing, A.L., 2008. Review - Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest Manag. Sci.* 64, 441–456.
- Duke, S.O., Lydon, J., Koskinen, C.K.W., Moorman, B.T., Chaney, J.R., Hammerschmidt, R., 2012. Glyphosate Effects on Plant Mineral Nutrition, Crop Rhizosphere Microbiota, and Plant Disease in Glyphosate-Resistant Crops. *J Agric. Food Chem.* 60, 10375-10397.
- Eberbach, P., 1998. Applying non-steady-state compartmental analysis to investigate the simultaneous degradation of soluble and sorbed glyphosate (N-(phosphonomethyl)glycine) in four soils. *Pestic. Sci.* 52, 229–240.
- European Food Safety Authority (EFSA), 2013. Glyphosate Renewal Assessment Report of 18 December 2013. Rapporteur Member State (RMS): Germany, Co-RMS: Slovakia available on request at: <http://dar.efsa.europa.eu/dar-web/provision>.
- Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., Bang, M., 2004b. Influence of soil composition on adsorption of glyphosate and phosphate by contrasting Danish surface soils. *Eur. J. Soil Sci.* 55, 183–191.
- Gimsing, A.L., Borggaard, O.K., Jacobsen, O.T., Aamand, J., Sorensen, J., 2004a. Chemical and microbiological soil characteristics controlling glyphosate mineralization in Danish surface soils. *Appl. Soil Ecol.* 27, 233–242.
- Keshteli, R.M., Farahbakhsh, M., Savaghebi, G.R., 2011. Adsorption behaviour of glyphosate in some citrus garden soils of Iran. *J. Environ. Agri. Food. Chem.* 10, 1943-1951.
- Klier, C., Grundmann, S., Gayler, S., Priesack, E., 2008. Modelling the environmental fate of the herbicide glyphosate in soil lysimeters. *Water Air Soil Pollut: Focus.* 8, 187-207.
- Landry, D., Dousset, S., Fournier, J.C., Andreux, F., 2005. Leaching of glyphosate and AMPA under two soil management practices in Burgundy vineyards (Vosne-Romanée, 21-France). *Environ. Pollut.* 138, 191-200.
- Mamy, L., Barriuso, E., Gabrielle, B., 2005. Environmental fate of herbicides trifluralin, metazachlor, metamitron and sulcotrione compared with that of glyphosate, a substitute broad spectrum herbicide for different glyphosate-resistant crops. *Pest Manag. Sci.* 61, 905-916.
- Muskus A.M., Krauss M., Miltner A., Hamer U., Nowak K.M., 2019. Effect of temperature, pH and total organic carbon variations on microbial turnover of ¹³C³ ¹⁵N-glyphosate in agricultural soil. *Sci. Tot. Env.*, 658: 697-707.
- Nguyen, N. K., Dörfler, U., Welzl, G., Munch, J. C., Schroll, R., Suhadolc, M., 2018. Large variation in glyphosate mineralization in 21 different agricultural soils explained by soil properties. *Science of the total environment*, 627: 544-552.
- Schroll, R., Becher, H.H., Dörfler, U., Gayler, S., Grundmann, S., Hartmann, H.P., Ruoss, J., 2006. Quantifying the effect of soil moisture on the aerobic microbial mineralization of selected pesticides in different soils. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3305-3312.
- Silva, V., Montanarella, L., Jones, A., Fernández-Ugalde, O., Mol, H.G.J., Ritsema, C.J., Geissen, V., 2017. Distribution of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) in agricultural topsoils of the European Union. *Sci. Total Environ.*, in press, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.093>.
- Sørensen, S.R., Schultz, A., Jacobsen, O.S., Aamand, J., 2006. Sorption, desorption and mineralization of the herbicides glyphosate and MCPA in samples from two Danish soil and subsurface profiles. *Environ. Pollut.* 141, 184-194.

7

- Strange-Hansen, R., Holm, P.E., Jacobsen, O.S., Jacobsen, C.S., 2004. Sorption, mineralization and mobility of N-(phosphonomethyl)glycine (glyphosate) in five different types of gravel. *Pest Manag. Sci.* 60, 570-578.
- Suhadolc, M.; Schroll, R., Hagn, A.; Dörfler, U., Schloter, M.; Lobnik, F., 2010. Single application of sewage sludge – Impact on the quality of an alluvial agricultural soil. *Chemosphere* 81, 1536-1543.
- Von Wiren-Lehr, S., Komoša, D., Gläßgen, W.E., Sandermann, H., Scheunert, I., 1997. Mineralization of [¹⁴C]glyphosate and its plant-associated residues in arable soils originating from different farming systems. *Pestic. Sci.* 51, 436-442.
- Zhao B., Zhang J., Gong J., Zhang H., Zhang C. 2009. Glyphosate mobility in soils by phosphate application: Laboratory column experiments. *Geoderma*, 149: 290–297