

## RAZVOJ SPECIALNIH SREDSTEV ZA VARSTVO RASTLIN NA OSNOVI SUPERABSORBENTOV

Margareta Vrtačnik<sup>1</sup>, Aleksandra Krumpak<sup>1</sup>, Primož Ogorelec<sup>2</sup>, Branko Petrovič<sup>3</sup>,  
Vojko Škerlavaj<sup>4</sup>, Nataša Zupančič-Brouwer<sup>1</sup>

### IZVLEČEK

Rezultat sodelovanja mešane projektne skupine Melamina Kočevje, Pinusa Rače, Naravoslovnotehniške fakultete, Oddelka za kemijsko izobraževanje in informatiko in Kmetijskega inštituta Slovenije je razvoj vrste novih specialnih formulacij sredstev za varstvo rastlin. Razvite formulacije so namenjene varstvu rastlin v neprehrabene namene. Bistvena značilnost novih proizvodov so v polimerno strukturo poliakrilamidnega superabsorbenta Agrogela z vodikovi vezmi in dipol-dipol interakcijami vgrajene spojine: bitertanol, metiokarb, ometoat, pirimifos-metil, propamokarb, ki se pri uporabi formulacije - ob nabrekanju gela - postopno sproščajo z nosilca v fiziološko nespremenjeni aktivni obliki, nekontrolirano spiranje v izcedne vode in rastni substrat pa je bistveno zmanjšano.

Ključne besede: informacijski sistem, sredstva za varstvo rastlin, superabsorbenti, upočasnjeno sproščanje

### ABSTRACT

#### DEVELOPMENT OF SPECIALITY PESTICIDES BASED ON SUPERABSORBENTS

The result of a mixed research group from Melamin Kočevje, Pinus Rače, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Chemical Education and Informatics and Agricultural Institute of Slovenia is a series of new products for plant protection. These products can be used especially in non-food applications. The characteristics of new products are pesticidal active compounds: bitertanol, methiocarb, omethoate, pirimiphos-methyl, propamocarb which have been incorporated into the polymer structure of polyacrylamide superabsorbent - Agrogel by hydrogen and/or intramolecular bonds. Upon application of these formulations, active compounds are controlled released with considerable reduction of uncontrolled leaching of the active agent into the environment (water or soil).

Keywords: information system, pesticides, plant protection, slow release, superabsorbents

## 1 UVOD

Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za kemijsko izobraževanje in informatiko v sodelovanju z Melamin Kočevje, Pinus Rače in Kmetijskim inštitutom Slovenije že dve leti razvija in testira vrsto fitofarmaceutskih sredstev vezanih v polimerno strukturo tržno uveljavljenega superabsorbenta Agrogela (Ogorelec *et al.*, 1990, Krumpak, 1996), ki so zlasti uporabni za varstvo rastlin za neprehrabene namene. Na osnovi obširne informacijske študije (Vrtačnik *et al.*, 1997) je bila identificirana vrsta metod in tehnik vgrajevanja aktivnih komponent (zlasti insekticidov) v mrežno

<sup>1</sup> Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani

<sup>2</sup> Melamin, Kočevje

<sup>3</sup> Pinus Rače

<sup>4</sup> Kmetijski inštitut Slovenije, Ljubljana

strukturo superabsorbentov, s ciljem usmerjenega doziranja aktivne spojine na osnovi principa upočasnjenega sproščanja: (1) priprava formulacij bioaktivnih komponent s superabsorbentom z intenzivnim mešanjem (Levy, 1989<sup>a</sup>, Levy, 1989<sup>b</sup>, Levy, 1989<sup>c</sup>, 1989<sup>d</sup>, Schneider, 1990); (2) vezava aktivne komponente v lepljivi sloj na površini superabsorbenta (Eilers in Appelgren, 1993); (3) sinteza polprepunskega sloja s kondenzacijsko polimerizacijo na površini superabsorbenta (Müller, 1981); (4) kemična vezava aktivne komponente s funkcionalizacijo polimera z izbranimi fitofarmaceutskimi sredstvi ali s funkcionalizacijo monomernih enot pred polimerizacijo (Issa *et al.*, 1990, Solaro *et al.*, 1993). Funkcionalizacija superabsorbenta z aktivno spojino poteče na dva načina (1) s kemijsko vezavo aktivne spojine oz. njenih derivatov na stranske verige polimernega nosilca, oz. (2) s kovalentno ali ionsko vezavo derivatov aktivne spojine na funkcionalne skupine monomernih enot pred polimerizacijo in zamreženjem polimernega nosilca. Tak način vezave spojin omejuje izbor aktivne spojine in tudi ustreznih komonomernih enot. V sklopu projekta razvijamo in testiramo formulacije superabsorbenta Agrogela z aktivnimi spojinami, ki so vezane v mrežno strukturo z vodikovimi vezmi in dipol-dipol interakcijami, zato se ob uporabi - nabrekanju gela v vodi - postopno sproščajo z nosilca v fiziološko nespremenjeni aktivni obliki (Ogorelec *et al.*, 1997). V sklopu projekta je bil zasnovan tudi integriran multimedijiški informacijski sistem za področje superabsorbentov, ki predstavlja informacijsko podporo razvoja novih proizvodov in možnost za hkratno spremljanje njihovega uvajanja na tržišče (Krumpak, 1996).

### 2.1 Sinteza superabsorbenta z vgrajeno aktivno komponento

- monomerne enote in dodatki: akrilamid (Cytec, NL) akrilna kislina P (BASF, DE), natrijev hidroksid (Donau Chemie, AT), kalijev persulfat (Kemika Zagreb, HR) kot radikalski iniciator, natrijev hidrogensulfat (IV) (BASF, DE) kot so-katalizator, N,N'-metilen-bis-akrilamid (Melamin, Kočevje) kot premreževalno sredstvo.
- aktivne komponente: 0-2-dietilamino-6-metil-pirimidin-4-il 0,0-dimetil fosforotioat (pirimifos-metil) (Zeneca Agrochemicals, GB); 1-(bifenil-4-iloksi)-3,3-dimetil-1-(1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol (biternatol) (Bayer AG, DE); 4-metiltio-3,5-ksilil metilkarbammat (metiokarb) (Bayer AG, DE); propil-3-(dimetilamino)propilkarbammat hidroklorid (propamokarb hidroklorid) (AgrEvo GmbH, DE) in 0,0-dimetil S-metilkarbamoilmetil fosforotioat (ometoat) (Bayer AG, DE); emulgator benzen sulfonat (Bayer AG, DE.), topilo: Aromasol H in Shellsoll A (Shell Chemical Company, USA).

### 2.2 Sproščanje aktivne komponente in analitika spremljanja sproščanja

Sproščanje aktivne komponente iz mrežne strukture superabsorbenta v vodno fazo ob nabrekanju produkta je bilo spremljano s plinsko kromatografijo (plinski kromatograf Hewlett Packard 5890 S II s FID detektorjem); topilo: diklorometan (Fluka, CH). Razvita je bila tudi primerjalna metoda za spremljanje postopnega sproščanja aktivne komponente z uporabo UV-VIS spektroskopije (Shimadzu UV-2401 PC), ki omogoča merjenje koncentracije aktivne komponente brez predhodne ekstrakcije vodne faze.

### 2.3 Biotično testiranje

Biotična preizkušanja izbranih formulacij v superabsorbent vključenih aktivnih snovi za varstvo rastlin so bila izvedena v rastlinjaku v letu 1996. Razmere postavitve poskusa so podani v tabeli 1.

Tabela 1: Razmere postavitve poskusa v rastlinjaku  
Table 1: Greenhouse experiment design

Cilj eksperimenta	študij vpliva formulacij na rast in razvoj ter stopnjo okuženosti rastlin
Lokacija poskusa	rastlinjak (Kmetijski inštitut Slovenije)
Testna rastlina	fižol ( <i>Phaseolus vulgaris</i> ) sorta Verde nano Contender
Število ponovitev	4
Št. fižolovih zrn v ponovitvi	4
Datum postavitve	05.08.1996
Datum ocenjevanja	10.09.1996

### 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

#### 3.1 Rezultati sinteze

Sinteza poteče po radikalskem mehanizmu v dušikovi atmosferi. Osnovni postopek sinteze polimernega nosilca Agrogela je opisan v slovenski patentni prijavi (Ogorelec *et al.*, 1990), sinteze formulacij z vgrajenimi aktivnimi komponentami pa v patentni prijavi (Ogorelec *et al.*, 1997). Tabela 2 podaja vpliv vrste aktivne spojine in načina dodajanja iniciatorja na izgled in vpojnost produkta.

Tabela 2: Povezava med nekaterimi pogoji sinteze in vpojnostjo  
Table 2: Correlation between some synthesis parameters and absorption

aktivna snov (številka sinteze)	čas dodatka aktivne snovi (s)	izgled gela	nabrekanje gela (g vode/ g gela)
bitertanol (28)	tik pred iniciatorjem	mehak gel	176
bitertanol (29)	2 po iniciatorju	mehak gel	188
metiokarb (9)	tik pred iniciatorjem	mehak gel	233
metiokarb (23)	15 po iniciatorju	mehak gel	202
ometoat (24)	tik pred iniciatorjem	trden gel	136
ometoat (25)	3 po iniciatorju	trden gel	112
pirimifos-metil (20)	tik pred iniciatorjem	zelo trden gel	159
pirimifos-metil (22)	5 po iniciatorju	zelo trden gel	99
propamokarb (13)	tik pred iniciatorjem	zelo trden gel	196
propamokarb (27)	15 po iniciatorju	trden gel	139

Na vpojnost in videz produkta vpliva tako kemijska narava aktivne komponente, kakor tudi način dodajanja aktivne komponente v reakcijsko zmes. Praviloma nastaja produkt z večjo vpojnostjo in mehansko trdnostjo, če je aktivna komponenta dodana pred radikalskim iniciatorjem ali le nekaj sekund za njim. Nastajanje zelo trdnega gela z majhno vpojnostjo kaže na to, da lahko v določenih razmerah aktivna snov sodeluje pri premreževanju polimera.

#### 3.2 Študij sproščanja aktivnih komponent in analitika

Vzorci vode, v katerih je nabrekal gel, so bili pred analizo ekstrahirani z diklorometanom. Po štirih spiranjih predstavlja kumulativna masa izprane aktivne komponente od 1,56 (bitertanol) - 8,37 (metiokarb) % njene začetne mase, kar kaže na možnost dolgotrajnega postopnega spiranja aktivne komponente iz formulacije (tabela

3). Da bi se izognili ekstrakciji vzorcev vode pred meritvijo koncentracije aktivne komponente, je bila razvita tudi spektroskopska metoda spremljanja sproščanja, ki omogoča določitev koncentracije aktivne snovi v vodni fazi. Spektroskopske meritve so bile opravljene z merjenjem razlik v UV absorpciji med raztopinama, pridobljenima s spiranjem superabsorbenta z vgrajeno aktivno snovjo in brez nje. Kot standard je bil uporabljen superabsorbent, pripravljen po identičnem postopku kot vzorec, vendar brez aktivne spojine. V tabeli 4 so podani rezultati spiranja formulacije z metiokarbom.

Tabela 3: Izpiranje aktivnih snovi iz superabsorbenta v vodno fazo

Table 3: Release of the incorporated active compound from the superabsorbent to water phase

aktivna snov vključena v superabsorbent	masa vzorca za spiranje (g)	masa aktivne komponente (mg)	št. spiranja	kumulativni volumen vode za spiranje (mL)	kumulativna masa izprane aktivne snovi (mg)	masni delež izprane aktivne snovi w/w
bitertanol	20.0	363	1	500	3,1	0,84
			2	600	4,0	1,10
			3	700	5,1	1,40
			4	800	5,7	1,56
metiokarb	20.4	363	1	550	12,9	3,48
			2	650	19,6	5,27
			3	750	28,6	7,70
			4	850	31,0	8,37
pirimifosmetil	15.0	221	1	500	2,7	1,22
			2	600	4,5	2,03
			3	750	5,4	2,42
			4	850	5,7	2,56

\*Spiranje vzorcev formulacij brez mešanja.

Tabela 4: Sproščanje metiokarba iz superabsorbenta v vodno fazo (sinteza št. 23)

Table 4: Methiocarb release from the superabsorbent to water phase (synthesis No. 23)

zaporedna št. spiranja <sup>a</sup>	kumulativen čas spiranja (ure)	koncentracija (mg/L)	celotna masa sproščene aktivne snovi (mg)	% w/w začetne količine <sup>#</sup>
2	0,5	5,90	0,59	16
3	1,75	9,34	1,52	42
4	2,25	6,39	2,16	60
5	23	7,06	2,87	80
6	48	3,93	3,26	91
7	70	2,28	3,49	97
8	95	1,04	3,59	100
9	119	0,00	3,59	100

<sup>a</sup> Prvo spirano vodo smo zaradi vsebnosti nečistoč zavrgli. Čas prvega spiranja je bil le nekaj minut. Za vsako spiranje superabsorbenta smo uporabili 100 ml destilirane vode. Med vsakim spiranjem je bila suspenzija vzorca formulacije v vodi intenzivno mešana.

<sup>#</sup> začetna koncentracija metiokarba v gelu je 1,8 %, kar pomeni, da je bilo v vzorcu gela, ki je bil spiran (0,2 g), na začetku 3,6 mg mesurola.

Na osnovi kvantitativnih meritev je bilo ugotovljeno, da: (1) se aktivna snov sprošča v vodno fazo, (2) njena koncentracija pada s številom spiranj in (3) sproščanje iz superabsorbenta v danih eksperimentalnih razmerah poteče do konca. Hitrost sproščanja in delež izprane aktivne komponente sta odvisna od (1) intenzivnosti mešanja v vodi nabrekliga superabsorbenta z vezano aktivno snovjo in (2) gradienta koncentracije med vodno in gelsko fazo (tabeli 3 in 4).

### 3.3 Biotično testiranje

Tabela 5: Učinkovitost formulacij proti izbranim vrstam škodljivcev v rastlinjaku  
Table 5: Efficiency of formulations against some greenhouse pests

TESTNA VARIANTA	metiokarb (21)				metiokarb (23)				kontrola			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
ponovitev	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+
pršice - <i>Acarina</i>	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+
rastlinjakov ščitkar - <i>Trialeurodes vaporariorum</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-
gosenice - <i>Lepidoptera</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	+
resičarji - <i>Thysanoptera</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
polži - <i>Gastropoda</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
listni zavrtači - <i>Lepidoptera</i>	-	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+

  

TESTNA VARIANTA	ometoat (24)				ometoat (25)				kontrola			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
ponovitev	+	-	+	-	+	+	0	-	+	+	+	+
pršice - <i>Acarina</i>	+	-	+	-	+	+	0	-	+	+	+	+
rastlinjakov ščitkar - <i>Trialeurodes vaporariorum</i>	-	-	-	-	+	+	0	+	+	+	+	-
gosenice - <i>Lepidoptera</i>	-	-	-	-	-	-	0	-	+	-	+	+
resičarji - <i>Thysanoptera</i>	-	-	-	-	-	-	0	-	-	+	+	+
polži - <i>Gastropoda</i>	-	-	-	-	-	-	0	-	-	-	+	+
listni zavrtači - <i>Lepidoptera</i>	-	-	-	-	-	-	0	+	-	-	-	+

TESTNA VARIANTA	pirimifos-metil (20)				pirimifos-metil (22)				kontrola			
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
ponovitev	+	+	+	0	+	+	0	+	+	+	+	+
pršice - <i>Acarina</i>	+	+	+	0	+	+	0	+	+	+	+	+
rastlinjakov ščitkar - <i>Trialeurodes vaporariorum</i>	+	-	+	0	-	-	0	-	+	+	+	-
gosenice - <i>Lepidoptera</i>	-	-	-	0	-	-	0	-	+	-	+	+
resičarji - <i>Thysanoptera</i>	-	-	-	0	-	-	0	-	-	+	+	+
polži - <i>Gastropoda</i>	-	-	-	0	-	-	0	-	-	-	+	+
listni zavrtači - <i>Lepidoptera</i>	-	-	-	0	+	-	0	-	-	-	-	+

Legenda:

- + zastopanost škodljivcev in/ali njihovih poškodb
- ni škodljivcev in/ali njihovih poškodb
- 0 rastlina je propadla

Rezultati testiranja kažejo, da razvite formulacije superabsorbenta z vključenimi aktivnimi snovmi v danih eksperimentalnih razmerah pozitivno vplivajo na povprečno dolžino in maso rastlin v primerjavi s kontrolo (komercialni Agrogel brez aktivne spojine). Primerjava formulacij istih aktivnih snovi vezanih po različnem sinteznem postopku kaže na razlike v učinkovanju. Formulacija metiokarb (23) bolj učinkuje proti pršicam (*Acarina*) v primerjavi s formulacijo sintetizirano po drugem postopku,

formulacija ometoat (24) pa učinkuje bolj izrazito proti rastlinjakovemu ščitkarju (*Trialeurodes vaporariorum*) in listnim zavrtačem (*Lepidoptera*) kot formulacija ometoat (25). Med vsemi testiranimi formulacijami so najmanj napadene rastline, kjer je bil uporabljen metiokarb (23). Oznake formulacij so navedene v tabeli 2, rezultati biotičnih testiranj pa v tabeli 5.

#### 4 SKLEPI

Raziskovalno delo na razvoju formulacij superabsorbenta z vgrajenimi aktivnimi komponentami je pripeljalo do pilotnega razvoja serije novih formulacij, ki so uporabne za varstvo okrasnih rastlin in pri urejanju krajine. Bistvena značilnost novih formulacij je v tem, da omogočajo usmerjeno doziranje aktivnih komponent ob zmanjšanem sproščanju v rastni substrat in izcedne vode, kar omogoča okolju prijaznejšo uporabo. V nadaljevanju dela na razvoju formulacij bodo izpeljana obširnejša testiranja v rastlinjaku in na prostem. Rezultati teh študij bodo prispevali k boljšemu poznavanju kinetike sproščanja aktivnih komponent v izcedne vode in rastni substrat (hidropon in inertni rastni substrati), ter k vrednotenju biotične učinkovitosti na škodljivce v definiranem rastnem substratu. Na osnovi rezultatov poskusov bo pripravljena večja poskusna serija formulacij, ki bo ponujena zainteresiranim uporabnikom za testiranje v realnih razmerah.

#### 5 LITERATURA

- Ellers, B.F./Appelgren, C.H. 1993. Absorbing material.- WO 93/22048. 1993. 14 s.
- Issa, R./Akelah, A./Rehab, A./Solaro, R./Chiellini, E. 1990. Controlled release of herbicides bound to poly(oligo(oxyethylene) methacrylate) hydrogels.- J. Controlled Release. Vol. 13. 1990. s. 1-10.
- Krumpak, A. 1996. Uvajanje informacijskih metod v interdisciplinarno naravoslovne programe.- Magistrsko delo. Ljubljana: Univerza v Ljubljani, NTF-KII. 1996. 108 s.
- Krumpak, A. 1996. Testing and applying NEW PRODUCTS in AGRICULTURE: Applications of water-retaining polymers. In Kornhauser, A.(ed.): The Integrating Triangle: A Challenge for Higher Education.- Ljubljana: UNESCO-ICCS. 1996. s. 109-156.
- Levy, R. 1988<sup>a</sup>. Improved insecticidal delivery compositions and methods for controlling a population of insects in an aquatic environment.- EP 285404. 1988. 32 s.
- Levy, R. 1989<sup>b</sup>. Herbicidal delivery compositions and methods for controlling plant populations in aquatic and wetland environments.- WO 89/12449. 1989. 45 s.
- Levy, R. 1989<sup>c</sup>. Terrestrial delivery compositions.- WO 89/12450. 1989. 61 s.
- Levy, R. 1989<sup>d</sup>. Improved flowable insecticidal delivery compositions and methods for controlling insect populations in an aquatic environments.- WO 89/12451. 1989. 52 s.
- Müller, K.F. 1981. Membrane modified hydrogels, process for their manufacture and their use as active agent dispenser.- EP 0046136. 1993. 43 s.
- Ogorelec, P./Petrovič, B./Vrtačnik, M./Zupančič-Brouwer, N./Krumpak, A./Škerlavaj, V. 1997. Sinteza v vodi nabreklih polimerov s potencialno fiziološko aktivnostjo.- Patentna prijava pri Zavodu za varstvo industrijske lastnine RS SI P-25603. 1997. 10 s.
- Ogorelec, P./Kornhauser, A./Vrtačnik, M./Boh, B. 1990. Postopek za pripravo hidrofilnega polimera, potem postopku dobljeni polimeri in njihova uporaba.- Patentna prijava pri Zavodu za varstvo industrijske lastnine RS SI-P 485/90. 1990. 6 s.
- Schneider, C. 1990. Saatgutpillen.- EP patentna prijava 380448. 1990. 6 s.

Solaro, R./D'Antone, S./Chiellini, E./Rehab, A./Akelah, A./Issa, R. 1993. Herbicide containing polymers: synthesis and release properties.- *Ricerca*. Vol. 75. 1993. s. 535-547.

Vrtačnik, M./Krumpak, A./Ogorelec, P./Musar, A./Petrovič, B./Radinja, J./Škerlavaj, V./Zupančič-Brouwer, N. 1997. Razvoj specialnih sredstev za varstvo rastlin na osnovi superabsorbentov.- Zaključno poročilo za MZT, 18 s. + 188 s. prilog.

Zahvala: Projekt R7-2482 "Razvoj specialnih sredstev za varstvo rastlin na osnovi superabsorbentov" so sofinancirali Ministrstvo za znanost in tehnologijo, Melamin Kočevje in Pinus Rače.