

Persistensen af simazin i nogle danske jordtyper

Ved E. Juhl Petersen

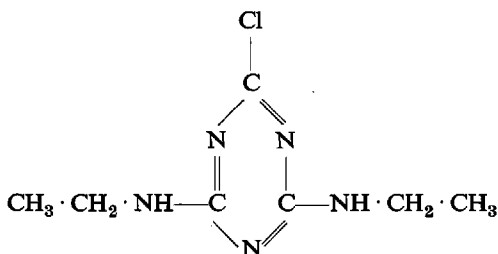
856. beretning fra Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur

Blandt triazinerne har interessen overvejende samlet sig om simazin. Da dette herbicids bestandighed i jord særlig synes at være afhængig af jordtypen, er der ved Statens Ukrudtsforsøg gennemført en række undersøgelser over nogle danske jorders evne til at fastholde simazin. Arbejdet er planlagt og udført af videnskabelig assistent E. Juhl Petersen, der også har udarbejdet beretningen.

Forstanderne ved Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur

Herbicide simazin, som er det aktive stof i Geigy ukrudtsmiddel, er en meget stærk plantegift, der i nogle år med held har været anvendt som totalherbicide på udyrkede arealer. Det har en meget lang virketid i jord, og har derfor et væsentligt fortrin ved denne anvendelse fremfor tidligere benyttede uorganiske salte, som f. eks. chlorater.

Simazin er en symmetrisk triazin substitueret med ét chlor-atom og to ethylaminogrupeer (2-chloro-4,6 bisethylamino-1,3,5 triazine) som nedenstående strukturformel viser:



Molekylvægt 201, 6.

Opløselighed i vand 5 ppm ved 20° C.

Der er således tale om et tungtopløseligt herbicide, som vandrer meget langsomt med jordvandet. Simazin har ved doseringer på omkring 1 kg v.st./ha en selektiv virkning, og det åbner mulighed for anvendelse af stoffet som herbicide i en række havebrugs- og skovkulturer.

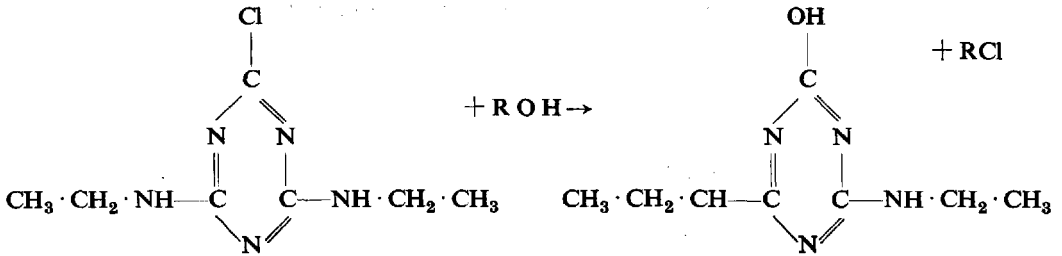
Der er imidlertid en afgørende forskel på virkningens varighed på forskellige jordtyper, og der-

for er der i de senere år udført et intensivt forskningsarbejde i mange lande for at undersøge simazins bevægelse i forskellige jordtyper, og årsagerne til de variationer man finder i fastholdelsen af simazin i jord.

De resultater, der er fremkommet, viser et broget billede, Ashton (1), Burnside et. al. (3), Kozłowski et. al. (6) og Talbert et. al. (10) genfinder alle størsteparten af simazin tilbage i det øverste jordlag efter længere tids nedbørspåvirkning, Burnside et. al. (2) finder at simazin forsvinder hurtigere fra sandjord end fra lerjord, men deres forsøg er udført på forskellige lokaliteter. I modsætning hertil angiver Sheets et. al. (8) en større toksisk effekt af simazin overfor havre på sandjord end på lerjord. Talbert (9) finder, at humuspartiklerne absorberer simazin stærkt, lerkolloiderne i nogen grad, men arten af lerminerale er afgørende, idet f. eks. kaolin overhovedet ikke absorberer simazin.

Fordampning af simazin finder ikke sted i noget omfang af betydning ved temperaturer under 25° C ifølge Kearney et. al. (5). Mikrobiologisk nedbrydning spiller en ret ringe rolle, idet Ragab et. al. (7) finder en stærk aktivitet af mikroorganismer straks efter jordens behandling med simazin, men efter ca. 4 døgn falder denne aktivitet stærkt, formodentlig på grund af forgiftning af mikroorganismerne.

Simazin kan under forskellige forhold omdannes til hydroxysimazin, idet chlor erstattes med en hydroxylgruppe.



Hydroxysimazin har overhovedet ingen herbicid-virkning. Denne omdannelse kan ifølge *Castel-franco et. al.* (4) ske under påvirkning af polysulfider, men også ekstremt lave reaktionstal kan sætte omdannelsen til hydroxysimazin i gang.

I de forsøg der er udført med simazin her i landet, har man altid fået en karakteristisk svagere og mere kortvarig herbicideffekt af en given dosering på humusrige jorder end på mineraljorder. Denne svagere effekt på humusjorder kan forårsages af en binding til humuspartiklerne, hvorved simazin inaktiveres efter forannævnte skema, men man kunne også tænke sig, at der skete en større udvaskning på disse jorder.

En undersøgelse af simazins bevægelighed i forskellige danske jordtyper under danske klima- og nedbørsforhold må være af værdi for forståelsen

gelse over simazins fastholdelse i 7 forskellige danske jordtyper, efter en længere periodes påvirkning af den naturligt forekommende nedbør. Jordtyperne er hentet fra forsøgsstationerne Årslev, Borris, Centralgården, Højer, Spangsbjerg, Studsgård samt Statens Ukrudtsforsøg. Der er således 3 lerjorder, 3 sandjorder og en udpræget humusjord.

Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskolens agrikulturkemiske afdeling har velvilligst udført analyse over partikelstørrelse og humusindhold i disse jordtyper, og resultaterne heraf er angivet i tabel 1, pH målingerne er foretaget ved Statens Ukrudtsforsøg.

Forsøgene er udført i plasticrør 35 cm høje og 11,6 cm i diameter. Disse er forsynet med et plasticvæv i bunden med en maskevidde på 0,5 mm. Derpå er de placeret i fri luft i et stativ, hvor den

Tabel 1.

	Humus	Finler	Grovler	Finsand	Grovsand	pH
Årslev.....	2,45	16,0	15,5	42,5	26,0	7,2
Borris.....	2,67	5,9	9,5	47,6	37,0	5,6
Centralgården.....	61,1	—	—	—	—	5,4
Højer.....	3,68	17,5	15,5	57,5	9,5	7,7
Spangsbjerg.....	2,72	8,0	12,5	46,0	33,5	5,3
Studsgård.....	5,68	4,0	5,0	18,5	72,5	6,4
Statens Ukrudtsforsøg.....	2,54	10,5	11,5	55,5	22,5	7,3

af de problemer, der i øjeblikket knytter sig til anvendelsen af simazin i Danmark.

Materialer og metoder

Gennem Kemisk Værk Køge er der velvilligst overladt Statens Ukrudtsforsøg 25,5 mg C¹⁴ mærket simazin til brug ved tracerundersøgelser over aktuelle problemer vedrørende anvendelse af dette herbicid. En del af dette er anvendt til undersø-

nederste ende af røret hviler i en stor plastictragt. Under denne tragt er der placeret et glas til opsamling af gennemløbsvand. Samlingen mellem tragt og rør er tætnet med gibbs og lakeret flere gange.

Jorden er harpet gennem et sold med 0,5 cm maskevidde for at fjerne store sten, og er derpå stampet ned i rørene til en højde af 30 cm. Af den

øverste cm jord er en central skive med en diameter på 7 cm taget ud, tildryppet og iblandet en mængde chloroformopløst C¹⁴-mærket simazin på 0,7 mg svarende til 1,8 kg v.st./ha. Chloroformen er afdampet ved svag opvarmning, hvorefter jorden er anbragt på plads i søjlen igen.

Forsøget har da været udsat for den forekommende naturlige nedbør i tiden 8/8-1963 til 31/1-1964. Hver gang en passende mængde nedbør er sivet gennem søjlen og ned i glasset, er dette vand

indsamlet og inddampet. Inddampningsresten er derefter ekstraheret med chloroform for at påvise eventuelle spor af simazin. Efter 31/1-1964 er jordsøjlerne taget ind, og en central jordprøve er udboret med et 17 mm propbor for hver cm fra neden og hele søjlen igennem. Disse prøver er målt direkte uden ekstrahering, og målingsresultaterne er derfor et udtryk for jordens specifikke aktivitet, som er proportional med mængden af C¹⁴ i jorden.

Tabel 2. Aktivitet i cpm i opsamlet gennemsivningsvand

Indsam- lings nr.	Dato	Statens				Spangs- bjerg	Central- gården	Højer	nedbør mm	gns. mm pr. døgn
		Ukrudts forsøg	Studs- gård	Borris	Årslev					
1	8/8-63	15	2	5	15	19	4	10	12	12,0
2	10/8	1	1	2	8	4	1	2	7	3,5
3	12/8	1	0	0	0	7	0	0	10	5,0
4	16/8	0	0	0	0	0	0	0	21	5,3
5	20/8	22	1	0	0	0	0	3	20	5,0
6	25/8	13	1	3	4	2	1	4	16	16,0
7	26/8	22	3	9	8	7	0	8	1	1,0
8	30/8	42	2	8	9	7	1	9	13,5	3,4
9	2/9	8	0	1	1	0	0	3	4,5	1,5
10	25/9	0	0	0	0	0	0	1	16	5,3
11	3/10	4	0	1	6	0	1	0	23,5	0,8
12	5/10	11	0	4	9	2	0	7	9	4,5
13	12/10	2	0	0	10	0	1	0	8	1,1
14	18/10	8	1	4	7	0	0	4	14	2,3
15	22/10	17	0	5	13	0	0	8	17,5	4,4
16	11/11	10	0	2	16	0	0	7	21	1,1
17	12/11	21	0	5	19	0	1	15	10,5	10,5
18	13/11	15	3	0	57	0	2	18	11,5	11,5
19	17/11	29	1	2	53	2	0	53	5	1,3
20	18/11	2	0	3	22	1	0	10	8	8,0
21	19/11	7	0	1	15	0	0	8	0	0
22	20/11	4	1	2	16	0	1	8	8,5	5,7
23	22/11	6	0	0	16	0	0	12	9,5	6,3
24	24/11*)	5	1	5	20	4	1	13	15	7,5
25	24/11**)	14	0	1	22	1	2	9	4	8,0
26	26/11	6	2	4	13	3	2	11	5	3,3
27	28/11	17	0	0	8	0	0	4	8	4,0
28	3/1-64	0	1	0	0	1	0	39	6	1,0
29	9/1	1	2	0	1	0	0	4	7,5	1,3
30	31/1	0	0	0	0	0	0	2	15	0,7
I alt.....		303	22	67	368	60	18	272	327,5	
Milliliter vand opsamlet under søjlerne.....		3795	3520	2930	3195	3395	3325	4000		
Beregnet mm gennemløb		358	332	276	301	320	314	377		

*) indsamlet om morgenen **) indsamlet om aftenen.

Alle målinger er foretaget på en methan-flow-Counter af fabrikatet Frieseke og Hoepfner.

Resultater

a. Målinger på gennemløbsvand

Der er foretaget 30 indsamlinger af gennemløbsvand, og resultaterne af målingerne på dette er gengivet i tabel 2.

Det ses, at der i forhold til den anvendte mængde simazin 0,7 mg med en specifik aktivitet på 7,85 $\mu\text{C}/\text{mg}$ er det kun en forsvindende mængde, der er nået gennem søjlen. Ser man på det samlede resultat, viser det sig, at der er løbet væsentlig mere gennem de 3 lerjorder, end gennem de øvrige jorder. Dette kan skyldes, at disse jorder havde en tilbøjelighed til at skrumpne i tørperioder og slå fra kanten af røret, således at et kraftigt regnskyl kan medføre lidt nedløb mellem søjle og rør. Dette uheldige forhold blev så vidt muligt imødegået ved anbringelse af finmasket net over rørets mundning, så kraftig slagregn ikke skulle kunne forårsage opslemning og nedløb fra det øvre jordlag, og de små tal for aktiviteten i gennemløbsvandet tyder også på, at der kun er sket lidt i den retning.

Nederst i tabel 2 er angivet, hvor mange ml vand der i alt er opsamlet under de enkelte jord-søjler. Omregnet i mm nedbør på overfladen bliver det meget nær den målte nedbør, for 3 af jordtyperne endda mere. Slagregn ind på siden af rørene kan have givet noget nedbør udenpå rørene til opsamlingsglassene og derved forårsage unøjagtigheder i målingen af mængden af gennemløbsvand. Da gennemløbsvandet er ekstraheret med kloroform inden måling af radioaktiviteten har denne tilførsel af uvedkommende vand til

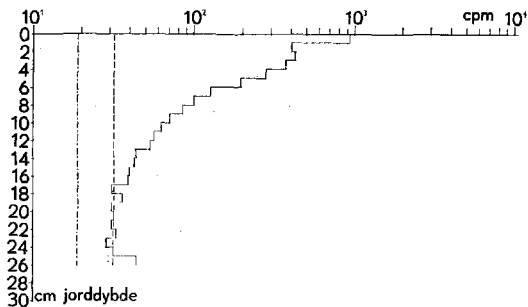


Fig. 2 Højer

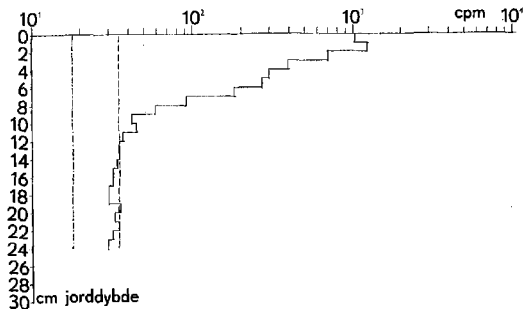


Fig. 3 Statens Ukrudtsforsøg

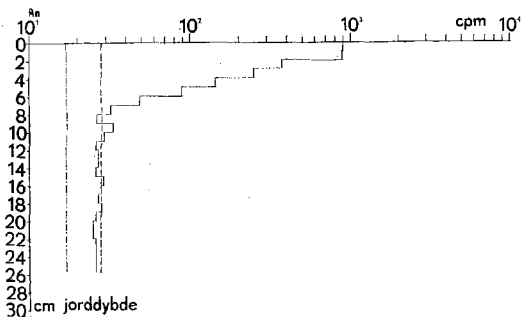


Fig. 4 Borris

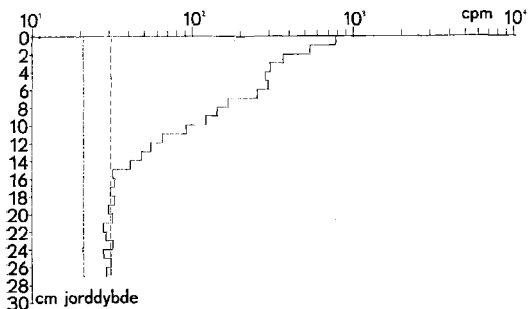


Fig. 1 Årslev

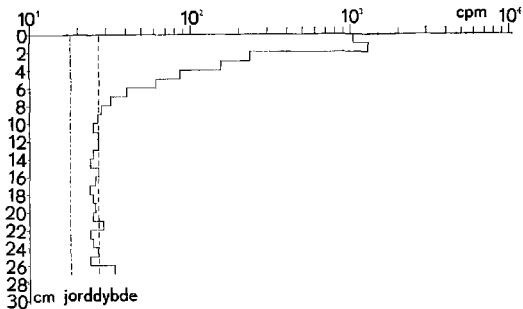


Fig. 5 Spangsbjerg

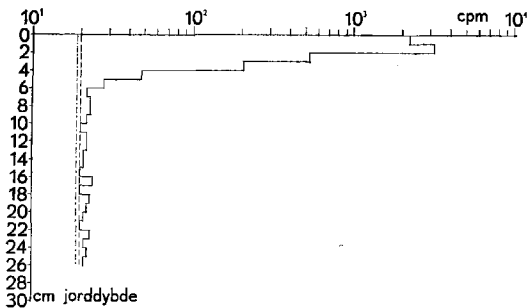


Fig. 6 Studsgård

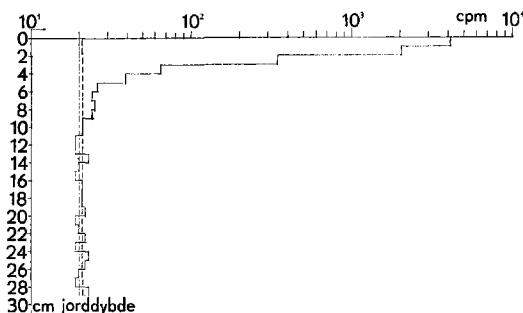


Fig. 7 Centralgården

glassene ingen betydning for målingen af gennemløbet radioaktivitet.

b. Målinger på jordsøjlerne

I figurerne 1-7 er optegnet jordens specifikke ak-

lodrette punkterede linie repræsenterer tællingen på en ubehandlet jordprøve af den pågældende jord. Deraf ses det, at den del af figuren, der ligger tilhøjre for den punkterede linie, repræsenterer den specifikke nettoaktivitet af tilført C^{14} mærket stof til jorden.

Det fremgår klart af alle figurerne, at man stadig finder den største part af aktiviteten i de øverste 2 cm jord efter påvirkning af over 300 mm nedbør. Endvidere ses det, at det radioaktive stof har trængt væsentlig dybere ned i de 3 lerjorder fra Årslev, Højer og Statens Ukrudtsforsøg end i de 3 sandjorder fra Borris, Spangsbjerg og Studsgård. Den mindste vertikale bevægelse i aktiviteten har man i jorden fra Centralgården.

Disse resultater overrasker umiddelbart, idet man ville tro, at nedvaskningen måtte være større på sandjorder end på lerjorder. Det er forsøgt at finde en relation mellem disse resultater og jordernes forskellige bestanddele ud fra partikel- og humusanalyser. Det viser sig da, at hvis man beregner den samlede specifikke aktivitet i hver søjle efter korrektion for strålinger fra baggrund og ubehandlet jord, og ud fra denne størrelse beregner, hvor stor procentdel af denne der endnu befinder sig i den øverste oprindelig behandlede cm af jordsøjlen, får man en ret sikker korrelation mellem dette tal og humusindholdet i jorden. I tabel 3 angives disse tal.

Tabel 3

	Specifik aktivitet		Specifik aktivitet	Humus
	i alt	øverste	i øverste cm	%
	cpm	cm	%	%
	cpm	cpm		
Årslev	3114	749	24,1	2,45
Borris	2496	869	34,8	2,67
Centralgården	6552	4120	62,9	61,10
Højer	2799	900	32,2	3,68
Spangsbjerg	2744	1010	36,8	2,72
Studsgaard	6078	2186	36,0	5,68
Statens Ukrudtsforsøg ..	3972	985	24,8	2,54

tivitet i count pr. minut (cpm) således, at aktiviteten er afsat logaritmisk og jorddybden lineært. Den stiplede lodrette linie repræsenterer baggrundstællingen på en tom præparatskål, og den

Beregnes regressionslinien ud fra de to talsæt, hvor $y = \%$ specifik aktivitet i øverste cm og $x = \%$ humus, får man $y = 29,6 + 0,5485x$, linien er afsat i figur 8.

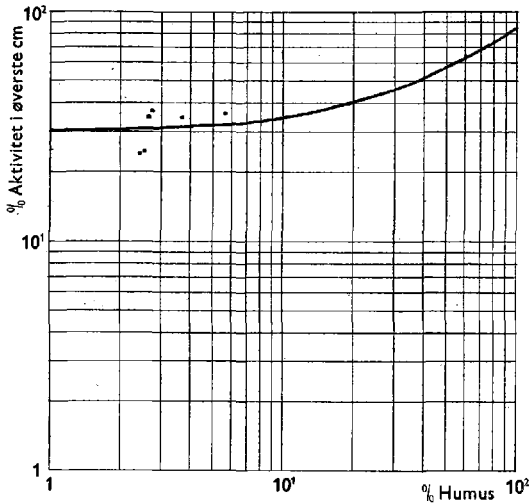


Fig. 8

I bestræbelserne på at få repræsenteret de typiske danske jordtyper er den ene variable i dette talsystem, humusindholdet, meget uheldigt fordelt, idet de 6 prøver alle ligger under 6% humus, medens den syvende, Centralgården indeholder over 60% humus. En regressionsanalyse viser dog en F-værdi på 30,217, hvilket overstiger F. 995 (1.5) som er 22,78. Man må derfor konkludere, at der er en væsentlig sammenhæng mellem humusindhold og tilbageholdelsen af simazin i det øvre jordlag.

Diskussion

De observerede resultater viser, at simazin bindes stærkt til humuspartikler i jord, men dette er ikke den eneste faktor i problemet binding af simazin i jord, idet der ikke er tegn til at regressionslinien for forholdet humus contra bundet simazin vil nærme sig 0 absorption ved en humusprocent på 0. Her spiller lermineraleernes art sandsynligvis en rolle, som refereret i indledningen. Men humusindholdets størrelse er en væsentlig faktor i bindingen af simazin, og en overmåde interessant faktor, idet alle markforsøg viser, at på humus-

rige jorder finder man en mindre herbicidvirkning, trods den stadig stærke koncentration af simazin i det øverste jordlag, end man gør på humusfattige jorder.

Problemerne vedrørende denne inaktivering af humusabsorberet simazin kræver fortsatte undersøgelser med forsøg på ekstraktion og kromatografisk identifikation af simazin og de mulige omdannelser af dette stof, der sker ved denne binding.

Litteraturoversigt

1. *Ashton, Floyd M.*: Movement of Herbicides in Soil with Simulated Furrow Irrigation. *Weeds* 1961, 9, 612-619.
2. *Burnside, O. C., C. R. Fenster, and G. A. Wicks*: Dissipation and Leaching of Monuron, Simazine and Atrazine in Nebraska Soils. *Weeds* 1963, 11, 209-213.
3. *Burnside, O. C., E. L. Schmidt, and R. Behrens*: Dissipation of Simazine from the Soil. *Weeds* 1961, 9, 477-484.
4. *Castelfrance, Paul, and Deborah B. Deutsch*: Action of Polysulfide Ion on Simazine in Soil. *Weeds* 1962, 10, 244-245.
5. *Kearney, P. C., T. J. Sheets, and J. W. Smith*: Volatility of seven s-Triazines. *Weeds* 1964, 12, 83-87.
6. *Kozlowski, T. T., and J. E. Kuntz*: Leaching and movement of Simazine and Propazine in forest nursery soil. *Univ. Wisconsin For. Res. Notes* 1961, 74.
7. *Ragab, Mohamed Tawfik H., and John P. McCollum*: Degradation of C¹⁴-labelled Simazine by Plants and Soil Microorganism. *Weeds* 1961, 9, 73-84.
8. *Sheets, T. J., A. S. Crafts, and H. R. Drever*: Soil effects on Herbicides. *J. Agric. Fd. Chem.* 1962, 10, 458-462.
9. *Talbert, R. E.*: Studies of the behaviour of some triazine herbicides in soils. *Diss. Abstr.*, 1963, 24, 932. (Univ. Missouri, Columbia.)
10. *Talbert, Ronald E., and O. Hale Fletchall*: Inactivation of Simazine and Atrazine in the Field. *Weeds* 1964, 12, 33-37.