

Paweł Muszyński*

**WPŁYW SURFAKTANTÓW NA SORPCJĘ IZOPROTURONU
W GLEBACH**

**EFFECT OF SURFACTANTS ON THE SORPTION OF ISOPROTURON
IN SOILS**

Słowa kluczowe: izoproturon, sorpcja, gleby, surfaktanty.

Key words: isoproturon, sorption, soils, surfactants.

The effect of surfactants on the sorption of herbicide, isoproturon in sandy and loamy soils was studied. The surfactants used in this study were: a cationic Hyamine 1622, an anionic SDS(sodium dodecyl sulphate), and a non-ionic Tween 40. The influence of each surfactant was investigated at doses corresponding to concentrations above, equal, and below the CMC (critical micelle concentration). The sorption of isoproturon was determined by batch method. A portion of 1 g soil was added to 5 cm³ of isoproturon solution or mixture of isoproturon and surfactant. The suspensions were shaken at room temperature for 6h and then centrifuged at 4000 rpm for 25 min. The supernatants were analyzed for isoproturon concentration by HPLC. The amount of isoproturon sorbed in soils in the presence of Hyamine was greater than that in soils without Hyamine addition and increased significantly with the increase of Hyamine concentration. The addition of SDS at the lowest (CMC/5) and medium (CMC) doses increased the sorption of isoproturon. However, the effect of SDS on the sorption of isoproturon was lower than that of Hyamine. In contrast, the addition of Tween 40 at all three doses reduced the sorption of isoproturon in studied soils.

1. WPROWADZENIE

Herbicydy są używane do zwalczania niepożądanych roślin i stanowią największą grupę pestycydów stosowanych w Polsce [Banaszkiewicz 2003]. Sorpcja herbicydów przez

* **Dr Paweł Muszyński – Katedra Chemii, Uniwersytet Przyrodniczy, ul. Akademicka 15, 20-950 Lublin; tel.: 81 445 56 65; e-mail: pawel.muszynski@up.lublin.pl**

gleby jest zasadniczym procesem, który decyduje o transporcie, biodostępności i degradacji tych związków [Wolfe, Seiber 1993]. W procesie sorpcji herbicydów istotny wpływ mają: rodzaj i zawartość materii organicznej oraz minerałów ilastych [Durović i in. 2009], pH [Ertli i in. 2004] i wilgotność gleby [Gaillardon, Dur 1995]. Według Gevao i in. [2000] w procesy wiązania pestycydów w glebach mogą być zaangażowane oddziaływania van der Waalsa i π – elektronowe, jak również mechanizmy wykorzystujące tworzenie wiązań wodorowych, kowalencyjnych i jonowych. Zachowanie się pestycydów w glebach zależy także od wartości współczynnika podziału oktanol-woda [Iglesias-Jiménez i in. 1997], rozpuszczalności w wodzie [Lee i in. 1989], jak i obecności w roztworze glebowym innych substancji, w tym surfaktantów [Hernández-Soriano i in. 2007].

Charakterystyczną cechą surfaktantów jest zdolność obniżania napięcia powierzchniowego oraz zmiany wielkości kąta zwilżania [Miyamoto 1985; Abu-Zreig i in. 2003]. Specyficzne właściwości surfaktantów wynikają z amfifilowej budowy ich cząsteczek, które składają się z dwóch części: niepolarniej (hydrofobowej) i z części polarnej o charakterze jonowym lub dipolowym [Rodriguez-Cruz i in. 2006]. Wykazano, że surfaktanty niejonowe i anionowe mogą zwiększać rozpuszczalność pestycydów na drodze solubilizacji i tym samym wpływać na przemieszczanie się tych związków w profilu glebowym [Sánchez-Camazano i in. 2003; Xiarchos, Doulia 2006]. Proces solubilizacji następuje w micelach tworzonych przez surfaktant przy odpowiednim jego stężeniu nazywanym krytycznym stężeniem micelizacji (KSM) [Smith i in. 2004]. Ze względu na zdolność rozpuszczania związków organicznych niektóre z surfaktantów wykorzystuje się w remediacji gleb zawierających pestycydy i węglowodory [Laha i in. 2009]. Z kolei sorpcja surfaktantów kationowych przez minerały ilaste prowadzi do powstania kompleksów organiczno-mineralnych, które wykazują znaczenie lepszą efektywność wiązania pestycydów niż materia organiczna [Lee i in. 1989; Rodriguez-Cruz i in. 2007].

Izoproturon, czyli 3-(4-izopropylfenylo)-1,1-dimetylomocznik jest herbicydem o selektywnym i systemicznym działaniu, stosowanym głównie w zwalczaniu miotły zbożowej w uprawach zbóż ozimych [Benoit i in. 2008].

Celem pracy było określenie wpływu stężenia surfaktantów (hiaminy 1622, dodecylosiarczanu(VI) sodu, tweenu 40) na efektywność sorpcji izoproturonu w glebach.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

W badaniach wykorzystano glebę płąwą wytworzoną z piasku oraz glebę brunatną wytworzoną z gliny zwałowej. Wymienione gleby, ze względu na charakter skał macierzystych, nazwano w pracy glebą piaszczystą i gliniastą. Próbki gleb pobrano z poziomu A_p , wysuszono na powietrzu, następnie przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm i uśredniono. W pobranym materiale glebowym oznaczono: skład granulometryczny metodą Cassagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego, zawartość węgla organicznego metodą Tiurina, pH w 1 mol/dm³ KCl elektrometrycznie, powierzchnię właściwą metodą adsorpcji pary wodnej, kwasowość hydro-

lityczną (H_n) i sumę zasadowych kationów wymiennych (S) metodą Kappena. Pojemność sorpcyjną obliczono jako sumę H_n i S. Właściwości fizykochemiczne gleb przedstawia tabela.

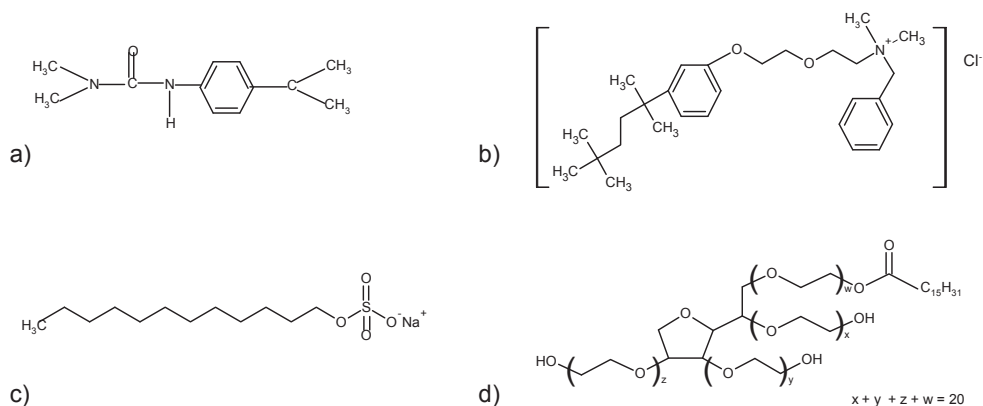
Tabela Właściwości fizykochemiczne gleb

Table Physicochemical properties of soils

Gleba	Procent frakcji o \varnothing , mm				pH	OC, g/kg	Powierzchnia właściwa, m ² /g	Pojemność sorpcyjna, mmol(+)/kg
	1,0–0,1	0,1–0,02	0,02–0,002	< 0,002				
Piaszczysta	80	14	2	4	3,9	5	8,67	35,8
Gliniasta	29	19	34	18	5,6	17	49,09	341,6

Objaśnienie: OC – zawartość węgla organicznego.

W badaniach sorpcji stosowano wodne roztwory izoproturonu o stężeniu 2, 3, 4, 5 i 7,5 mg/dm³ oraz roztwory izoproturonu z dodatkiem jednego z następujących surfaktantów (Sigma-Aldrich, Niemcy): kationowego: hiamina 1622 (masa cząsteczkowa = 448,1 g/mol, KSM (krytyczne stężenie micelizacji) = 1,232 g/dm³ [Cui i in. 2002]); anionowego: dodecylsulfian(VI) sodu (skrót SDS, masa cząsteczkowa = 288,4 g/mol, KSM = 2,38 g/dm³ [Rodriguez-Cruz i in. 2006]); niejonowego: tween 40 (masa cząsteczkowa 1282 g/mol; KSM = 0,029 g/dm³ [Yeh i in. 1998]). Stężenie surfaktantów w roztworach wynosiło: KSM/5, KSM i 5KSM. Wzory izoproturonu i surfaktantów przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Struktura izoproturonu (a) i surfaktantów: b – hiamin, c – SDS, d – tween 40

Fig. 1. Structure of isoproturon(a) and surfactants

Badania sorpcji przeprowadzono w warunkach statycznych: 1 g gleby wytrząsano z 5 cm³ odpowiedniego roztworu przez 6 godzin w temperaturze pokojowej. Po tym czasie zawiesiny glebowe wirowano z prędkością 4000 obrotów/min w czasie 25 min. Następnie otrzymany roztwór analizowano na zawartość izoproturonu metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). W analizie używano kolumny Hypersil Gold RP-18 i detektora

UV-VIS przy $\lambda = 210$ nm. Fazę ruchomą stanowiła mieszanina rozpuszczalników acetonitryl/woda (40/60, v/v). Stosowano przepływ $0,7 \text{ cm}^3/\text{min}$. Ilość izoproturonu, zasorbowaną przez glebę (S , [mg/kg]), obliczono na podstawie wzoru:

$$S = (C_0 - C_e) \cdot V/m,$$

gdzie:

C_0 i C_e – początkowe i równowagowe stężenie izoproturonu, mg/dm^3 ,

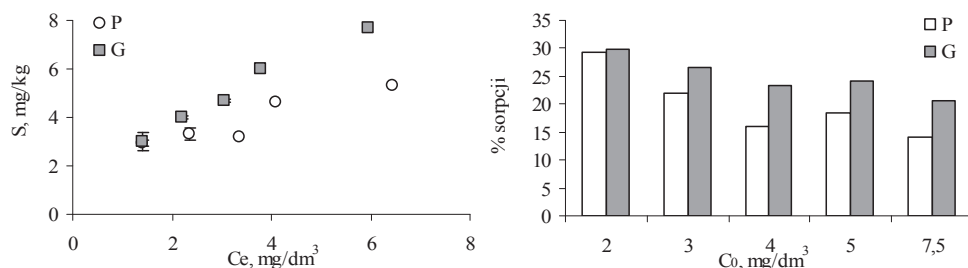
V – objętość roztworu, dm^3 ,

m – masa gleby, kg.

Czas niezbędny do osiągnięcia równowagi sorpcyjnej określono przez wytrząsanie 1 g próbek gleb z 5 cm^3 roztworu izoproturonu o stężeniu $7,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ w czasie 30, 60, 180, 300, 360, 480, 600, 720 minut. Wszystkie doświadczenia wykonano w trzech powtórzeniach.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Izotermi oraz procent sorpcji izoproturonu w glebie piaszczystej i gliniastej przedstawiono na rysunku 2. Z przebiegu izoterm wynika, że sorpcja izoproturonu była większa w glebie gliniastej niż piaszczystej. Największe różnice w sorpcji między glebami obserwowano dla wyższych stężeń równowagowych. Ogólnie można stwierdzić, że izoproturon wykazywał niewielkie powinowactwo do badanych gleb. Świadczą o tym stosunkowo niskie stopnie sorpcji izoproturonu, które dla najniższego stężenia początkowego $2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ nie przekraczały 30% w obu glebach, przy najwyższym zaś stężeniu $7,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ wynosiły: 14,1% w glebie piaszczystej i 20,6% w glebie gliniastej (rys. 2). Również w badaniach Nemet-Konda in. [2002] sorpcja izoproturonu miała charakter nieliniowy, a jej efektywność zmniejszała się ze wzrostem stężenia herbicydu.

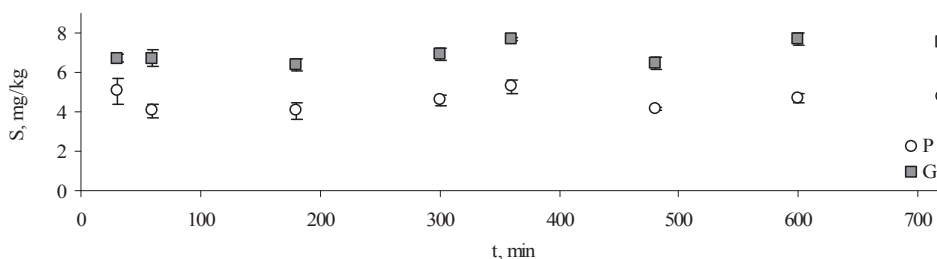


Objaśnienia: S – wielkość sorpcji, C_e – stężenie równowagowe, C_0 – stężenie początkowe. Słupki błędę przedstawiają odchylenie standardowe z trzech oznaczeń.

Rys. 2. Izotermi i procent sorpcji izoproturonu w glebie piaszczystej (P) i gliniastej (G)

Fig. 2. Isotherms and percent of sorption of isoproturon in sandy soil (P) and loamy soil (G)

Krzywe na rysunku 3 przedstawiają kinetykę sorpcji izoproturonu z roztworu o stężeniu początkowym $7,5 \text{ mg/dm}^3$. Uzyskane dane wskazują, że sorpcja izoproturonu była procesem szybkim. Po upływie 1 godziny sorpcja kształtowała się na poziomie 4 mg/kg w glebie piaszczystej i $6,7 \text{ mg/kg}$ w glebie gliniastej, co w odniesieniu do początkowej zawartości izoproturonu w roztworze stanowiło odpowiednio $10,8$ i $17,9\%$. Dalsze wydłużenie czasu sorpcji do 12 godzin powodowało nieznaczne wahania w poziomie sorpcji. Podobne wyniki otrzymali Singh i in. [2001].



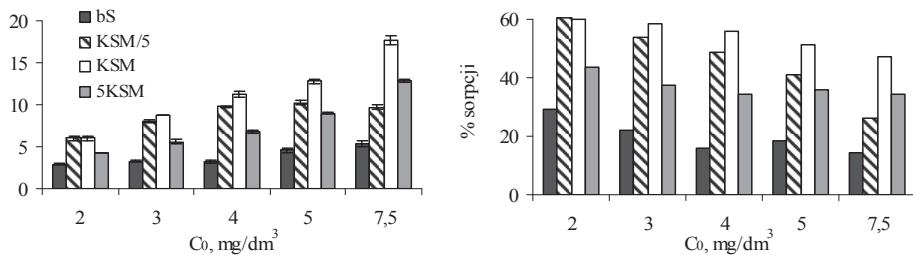
Objaśnienia: S – wielkość sorpcji, t – czas. Słupki błędów przedstawiają odchylenie standardowe z trzech oznaczeń.

Rys. 3. Kinetyka sorpcji izoproturonu w glebie piaszczystej (P) i gliniastej (G)

Fig. 3. Kinetics of sorption of isoproturon in sandy soil (P) and loamy soil (G)

Wyniki badań przedstawione na rysunkach 4 i 5 wskazują, że obecność hiaminy powodowała zwiększenie sorpcji izoproturonu w glebach w stosunku do próbek niezawierających surfaktanta. W glebie piaszczystej największe zmiany w wielkości sorpcji odnotowano dla stężenia hiaminy KSM, a odpowiednio mniejsze dla stężenia KSM/5 (rys. 4). Sorpcja izoproturonu w obecności hiaminy zależała także od stężenia herbicydu w roztworze wyjściowym. Przy stężeniu $7,5 \text{ mg/dm}^3$ wartości sorpcji były największe i wynosiły $9,7$, $17,6$ i $12,8 \text{ mg/kg}$ odpowiednio dla dawek hiaminy: KSM/5, KSM i 5KSM. Stwierdzono, że ze wzrostem stężenia izoproturonu intensywność jego sorpcji zmniejszała się w następujących zakresach: $60,3$ – $25,9\%$ – dla dawki hiaminy KSM/5, $60,1$ – $47,1\%$ – dla dawki hiaminy KSM oraz $43,4$ – $34,2\%$ – dla dawki hiaminy 5KSM.

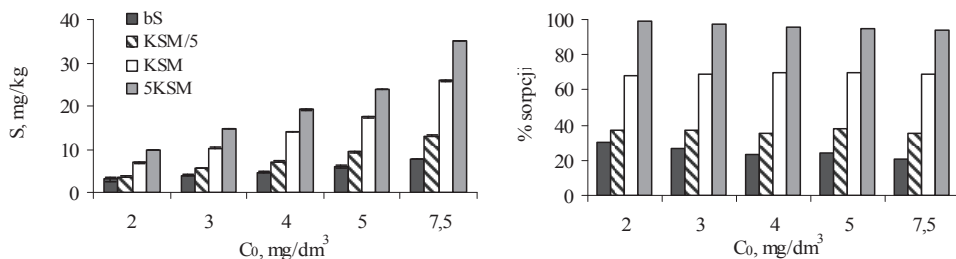
W glebie gliniastej ze wzrostem stężenia hiaminy obserwowano zwiększenie sorpcji izoproturonu (rys. 5). Efekt ten był różny, zależnie od stężenia hiaminy. Największe wartości sorpcji uzyskano przy stężeniu hiaminy 5KSM, a najmniejsze przy stężeniu KSM/5. Dla hiaminy o stężeniu 5KSM sorpcja izoproturonu mieściła się w zakresie $9,9$ – $35,1 \text{ mg/kg}$ i była średnio ponad 2,5-krotnie wyższa od wartości w układzie z dawką KSM/5. W porównaniu z glebą piaszczystą stopnie sorpcji izoproturonu zmieniały się nieznacznie ze wzrostem stężenia herbicydu. Największy procent sorpcji, powyżej 97% , odnotowano w zakresie niskich stężeń izoproturonu (2 i 3 mg/dm^3) przy dawce hiaminy 5KSM. Otrzymane wyniki są zgodne z rezultatami badań przeprowadzonych przez Hernandez-Soriano



Objaśnienia: bS – ilość izoproturonu zasorbowana w nieobecności hiaminy, KSM/5, KSM i 5KSM – stężenia hiaminy, S – wielkość sorpcji, C_0 – stężenie początkowe. Słupki błędę przedstawiają odchylenie standardowe z trzech oznaczeń.

Rys. 4. Wpływ hiaminy na sorpcję izoproturonu w glebie piaszczystej

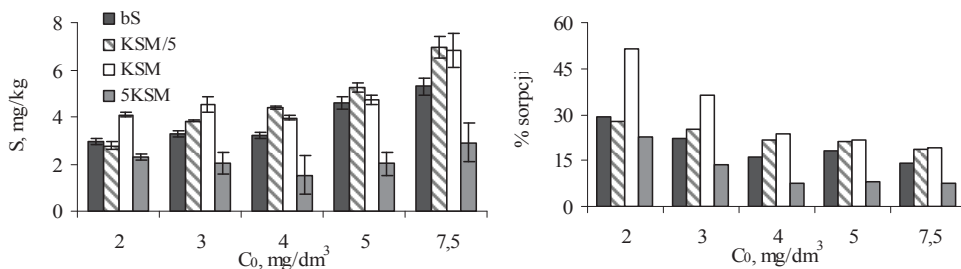
Fig. 4. Effect of hyamine on the sorption of isoproturon in sandy soil



Objaśnienia: bS – ilość izoproturonu zasorbowana w nieobecności hiaminy, KSM/5, KSM i 5KSM – stężenia hiaminy, S – wielkość sorpcji, C_0 – stężenie początkowe. Słupki błędę przedstawiają odchylenie standardowe z trzech oznaczeń.

Rys. 5. Wpływ hiaminy na sorpcję izoproturonu w glebie gliniastej

Fig. 5. Effect of hyamine on the sorption of isoproturon in loamy soil



Objaśnienia: bS – ilość izoproturonu zasorbowana w nieobecności SDS, KSM/5, KSM i 5KSM – stężenia SDS, S – wielkość sorpcji, C_0 – stężenie początkowe. Słupki błędę przedstawiają odchylenie standardowe z trzech oznaczeń.

Rys. 6. Wpływ SDS na sorpcję izoproturonu w glebie piaszczystej

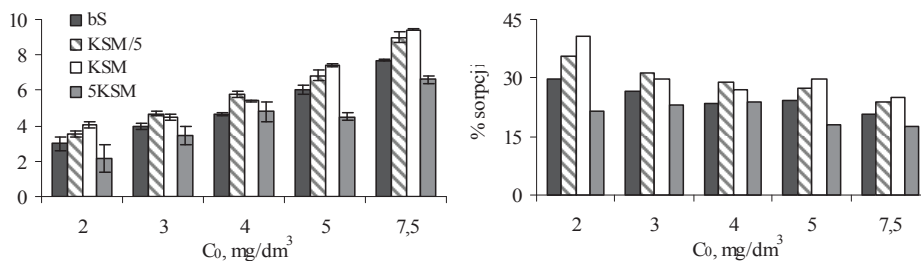
Fig. 6. Effect of SDS on the sorption of isoproturon in sandy soil

i in. [2007]. Wykazano w nich, że obecność surfaktantów kationowych zwiększa sorpcję pestycydów w glebach. Wydaje się, że w prezentowanych badaniach pozytywny wpływ hiaminy na ilość zasorbowanego izoproturonu mógł być związany z sorpcją hiaminy i powstaniem w jej wyniku geosorbentów o zmodyfikowanych właściwościach sorpcyjnych. Według Xu i Boyd [1995], Zhu i in. [1998] oraz González i in. [2008] hydrofilowa część surfaktantów kationowych może wypierać kationy nieorganiczne słabo związane z powierzchnią minerałów ilastych lub znajdujące się w przestrzeniach między warstwami. Natomiast hydrofobowe końce surfaktantów nie biorą udziału w sorpcji wymiennej i kierują się w stronę fazy ciekłej. Ponieważ zasorbowane kationy organiczne są słabo solwowane przez cząsteczki wody, mogą stanowić potencjalne miejsca sorpcji dla herbicydów obecnych w roztworze glebowym. Wskutek sorpcji surfaktantów kationowych zwiększa się także odstęp między warstwami minerałów.

Davies i Jabeen [2002] wykazali, że cząsteczki izoproturonu mogą wnikać do wnętrza montmorylonitu i bentonitu. Wydaje się, że rozsunięcie płytek przez zasorbowane kationy organiczne powinno ułatwić interkalację izoproturonu między warstwy minerałów. Należy zauważyć, że w czwartorzędowym kationie hiaminy o ogólnym wzorze $[(CH_3)_2NRR]^+$ grupy R i R' są większymi podstawnikami niż grupy $-CH_3$ (rys. 1). W związku z tym zastąpienie kationów nieorganicznych przez kationy hiaminy powinno skutkować znacznym rozsunięciem płytek, a to z kolei powinno sprzyjać większej sorpcji izoproturonu. Doong i in. [1996] uważają, że w wyniku sorpcji surfaktantów podwyższeniu ulega wartość KSM, czyli stężenie surfaktanta, przy którym zachodzi proces tworzenia miceli.

Wpływ procesu sorpcji na wartość KSM jest nieznaczny w glebach wykazujących słabe zdolności sorpcyjne. Można przypuszczać, że jeśli ilość surfaktanta wprowadzonego do gleby jest duża, a jego sorpcja w glebie mała, może dochodzić do przekroczenia wartości KSM i tworzenia miceli. González i in. [2008] oraz Rodriguez-Cruz i in. [2004] uważają, że micidele surfaktantów mogą wypierać z gleb uprzednio zasorbowane pestycydy. Należy sądzić, że przy dawce hiaminy 5KSM micidele istniały w roztworze jeszcze przed jego wprowadzeniem do gleby. Wydaje się, że sorpcja w glebie piaszczystej zmniejszyła ilość miceli hiaminy, ale ponieważ pojemność sorpcyjna gleby piaszczystej jest ograniczona, formy te nadal były obecne w roztworze. Zatem mniejsza efektywność sorpcji izoproturonu w glebie piaszczystej przy najwyższym stężeniu hiaminy (5KSM) mogła być związana z desorpcją jego cząsteczek przez zagregowane formy hiaminy. Efektu tego nie obserwowano w glebie gliniastej ze względu na jej większą pojemność sorpcyjną w stosunku do gleby piaszczystej.

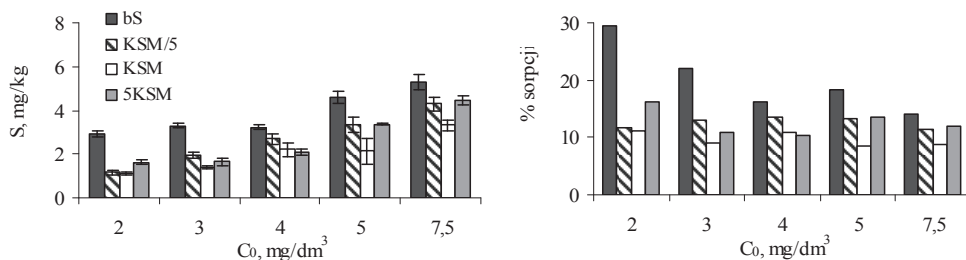
Wpływ SDS na sorpcję izoproturonu w glebie piaszczystej i gliniastej przedstawiają rysunki 6 i 7. Analiza wyników wskazuje, że sorpcja izoproturonu kształtowała się na różnym poziomie, zależnie od dawki SDS, a jej efektywność zmniejszała się ze wzrostem stężenia herbicydu. W glebie piaszczystej dawka SDS w stężeniu KSM/5 spowodowała zwiększenie sorpcji izoproturonu, za wyjątkiem roztworu o stężeniu 2 mg/dm^3 (rys. 6). Również dodatek SDS w stężeniu równym KSM miał dodatni wpływ na wielkość sorpcji izoproturonu. Nale-



Objaśnienia: bS – ilość izoproturonu zasorbowana w nieobecności SDS, KSM/5, KSM i 5KSM – stężenia SDS, S – wielkość sorpcji, C₀ – stężenie początkowe. Słupki błędów przedstawiają odchylenie standardowe z trzech oznaczeń.

Rys. 7. Wpływ SDS na sorpcję izoproturonu w glebie gliniastej

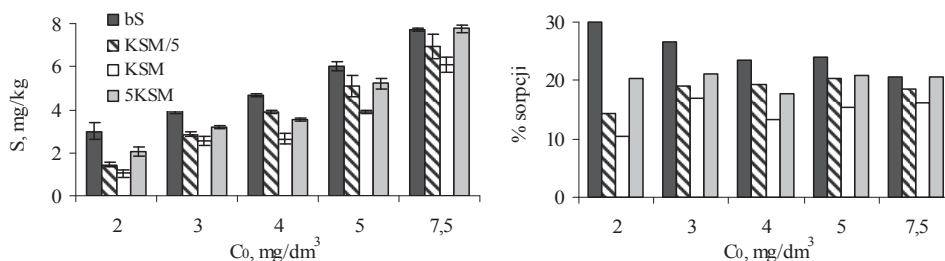
Fig. 7. Effect of SDS on the sorption of isoproturon in loamy soil



Objaśnienia: bS – ilość izoproturonu zasorbowana w nieobecności tweenu, KSM/5, KSM i 5KSM – stężenia tweenu, S – wielkość sorpcji, C₀ – stężenie początkowe. Słupki błędów przedstawiają odchylenie standardowe z trzech oznaczeń.

Rys. 8. Wpływ tweenu na sorpcję izoproturonu w glebie piaszczystej

Fig. 8. Effect of tween on the sorption of isoproturon in sandy soil



Objaśnienia: bS – ilość izoproturonu zasorbowana w nieobecności tweenu, KSM/5, KSM i 5KSM – stężenia tweenu, S – wielkość sorpcji, C₀ – stężenie początkowe. Słupki błędów przedstawiają odchylenie standardowe z trzech oznaczeń.

Rys. 9. Wpływ tweenu na sorpcję izoproturonu w glebie gliniastej

Fig. 9. Effect of tween on the sorption of isoproturon in loamy soil

ży zaznaczyć, że dla stężeń początkowych 2 i 3 mg/dm³ efekt ten był wyraźnie większy niż w wariancie z dawką KSM/5. Najwyższą efektywność sorpcji (51,6%) obserwowano dla stężenia izoproturonu 2 mg/dm³. Dla najwyższego stężenia SDS (5KSM) odnotowano zmniejszenie sorpcji izoproturonu. Przy stężeniach izoproturonu: 4, 5 i 7,5 mg/dm³ sorpcja kształtowała się na poziomie średnio 2-krotnie niższym niż w glebie piaszczystej bez dodatku SDS.

W glebie gliniastej wpływ SDS na sorpcję izoproturonu miał podobny charakter (rys. 7). Dla dawek KSM/5 i KSM odnotowano zwiększenie, zaś dla dawki 5KSM – zmniejszenie sorpcji w stosunku do jej wartości bez dodatku SDS. Podobnie jak w glebie piaszczystej, maksymalną sorpcję izoproturonu zaobserwowano w obecności SDS o stężeniu KSM. Efekt zwiększenia sorpcji izoproturonu w obecności SDS o stężeniach KSM i KSM/5 mógł być związany z elektrostatycznym przyciąganiem anionów SDS przez ładunki dodatnie znajdujące się na krawędziach minerałów ilastych. Zdaniem Howera [1970] anionowe surfaktanty są wiązane na krawędziach płytek montmorylonitu, podobnie jak inne ujemnie naładowane jony. Można sądzić, że w wyniku sorpcji SDS centra aktywne, które pierwotnie miały charakter hydrofilowy, stały się bardziej hydrofobowe i przez to w większym stopniu dostępne dla niepolarnych cząsteczek izoproturonu. Ponieważ, jak wykazano w badaniach Howera [1970], sorpcja anionowych surfaktantów nie powoduje rozsunienia płytek minerałów, dlatego SDS był mniej efektywny w zwiększaniu sorpcji izoproturonu w porównaniu do hiaminy. Zmniejszenie sorpcji izoproturonu w badanych glebach przy dawce SDS 5KSM należy tłumaczyć desorpcją herbicydu przez micelle SDS. W badaniach Sánchez-Camazano i in. [2000] oraz Sánchez-Martín i in. [2003] obserwowano desorpcję herbicydów z gleb przy dawkach SDS powyżej KSM. Silna sorpcja nie sprzyja procesowi micelizacji, ale Rodriguez-Cruz i in. [2005] wykazali, że SDS jest w małym stopniu wiązany przez gleby.

W niniejszych badaniach konsekwencją mniejszego powinowactwa SDS do użytych gleb mogło być wyższe stężenie jego miceli w roztworze i wynikająca stąd większa skuteczność anionowego surfaktantu w obniżaniu sorpcji izoproturonu niż przy dawce hiaminy 5KSM.

Wpływ tweenu na sorpcję izoproturonu w badanych glebach przedstawiono na rysunkach 8 i 9. Stwierdzono, że w obecności tweenu sorpcja izoproturonu kształtowała się na niższym poziomie niż w układzie bez surfaktanta. W glebie piaszczystej efektywność sorpcji była najmniejsza przy dawce tweenu równej KSM i zmieniała się w granicach od 11,1% dla stężenia izoproturonu 2 mg/dm³ do 8,9% dla stężenia izoproturonu 7,5 mg/dm³ (rys. 8). Większą skuteczność sorpcji zaobserwowano przy stężeniach tweenu poniżej i powyżej KSM. Należy zaznaczyć, że różnice w stopniach sorpcji między dawkami 5KSM i KSM/5 były na ogół niewielkie. Przykładowo, dla stężenia izoproturonu 7,5 mg/dm³ skuteczność sorpcji wynosiła 11,9% dla dawki 5KSM oraz 11,4% dla dawki KSM/5. Podobny efekt tweenu obserwowano w glebie gliniastej (rys. 9). Analogicznie jak w glebie piaszczystej ilość izoproturonu zabsorbowana przez glebę gliniastą była najmniejsza dla dawki tweenu wynoszącej KSM. Przy najniższym i najwyższym stężeniu izoproturonu odpowiednie wartości sorpcji wynosiły

1 mg/kg oraz 6,1 mg/kg, co w odniesieniu do zawartości początkowej stanowiło kolejno 10,5 i 16,2%. Analiza wyników wskazuje, że przy dawkach tweenu 5KSM i KSM/5 efektywność sorpcji izoproturonu była wyższa w porównaniu z efektywnością przy dawce KSM.

Zmniejszenie sorpcji izoproturonu w badanych glebach sugeruje, że tween wykazywał powinowactwo do miejsc sorpcyjnych, które mogły zajmować cząsteczki izoproturonu. Jest to o tyle możliwe, że tween – podobnie jak izoproturon – należy do związków niejonowych. Ertli i in. [2004], Senesi i Testini [1983] oraz Spark i Swift [1994] wykazali, że sorpcja izoproturonu zachodzi w wyniku tworzenia wiązań wodorowych między atomami O i N herbicydu a grupami –COOH i –OH sorbentów glebowych. Podobnie cząsteczki tweenu ze względu na obecność grup –OH również mogą być wiązane za pomocą wiązań wodorowych. Prawdopodobnie więc konkurencja tweenu do miejsc sorpcyjnych była przyczyną zmniejszenia sorpcji izoproturonu w glebie piaszczystej i gliniastej.

4. WNIOSKI

1. Szereg powinowactwa gleb względem izoproturonu układał się następująco: gleba gliniasta > gleba piaszczysta. Kolejność w szeregu była zgodna z pojemnością sorpcyjną badanych gleb.
2. Sorpcja izoproturonu była procesem szybkim i zmniejszała się ze wzrostem jego stężenia.
3. Dodatek hiaminy, SDS i tweenu wpływał na wielkość sorpcji izoproturonu w glebach. Intensywność sorpcji zależała od stężenia izoproturonu i zastosowanej dawki surfaktanta oraz właściwości sorpcyjnych gleby. Hiamina oraz SDS w dawce KSM/5 i KSM zwiększały ilość izoproturonu, jaka była wiązana przez gleby, natomiast tween ograniczał sorpcję izoproturonu.

PIŚMIENNICTWO

- ABU-ZREIG M., RUDRA R.P., DICKENSON W.T. 2003. Effect of application of surfactants on hydraulic properties of soil. *Biosystems Engineering* 84(3): 363–372.
- BANASZKIEWICZ T. 2003. *Chemiczne środki ochrony roślin: zagadnienia ogólne*. Wydaw. UW-M, Olsztyn.
- BENOIT P., MADRIGAL I., PRESTON C.M., CHENU C., BARRIUSO E. 2008. Sorption and desorption of non-ionic herbicides onto particulate organic matter from surface soils under different land uses. *Eur. J. Soil Sci.* 59: 178–189.
- CUI Z.G., CANSÉLIER J.P., ZHOU X.Q. 2002. Mixed adsorption and surface tension prediction of nonideal ternary surfactant systems. 14th SIS conference, June, Barcelona.
- DAVIES J.E.D., JABEEN N. 2002. The adsorption of herbicides and pesticides on clay minerals and soils. Part 1. Isoproturon. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 43: 329–336.

- DOONG R., LEI W., CHEN T., LEE CH., CHEN J., CHANG W. 1996. Effect of anionic and nonionic surfactants on sorption and micellar solubilization of monocyclic aromatic compounds. *Wat. Sci. Tech.* 34(7–8): 327–338.
- DUROVIĆ R., GAJIĆ-UMILJENDIĆ J., DORDEVIĆ T. 2009. Effects of organic matter and clay content in soil on pesticide adsorption processes. *Pestic. Phytomed.* 24: 51–57.
- ERTLI T., MARTON A., FÖLDÉNYI R. 2004. Effect of pH and the role of organic matter in the adsorption of isoproturon on soils. *Chemosphere* 57: 771–779.
- GAILLARDON P., DUR J.C. 1995. Influence of soil moisture on short-term adsorption of diuron and isoproturon by soil. *Pest. Sci.* 45: 297–303.
- GEVAO B., SEMPLE K.T., JONES K.C. 2000. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environ. Pollut.* 108: 3–14.
- GONZÁLEZ M., MINGORANCE M.D., SÁNCHEZ L., PEÑA A. 2008. Pesticide adsorption on a calcareous soil modified with sewage sludge and quaternary alkyl-ammonium cationic surfactants. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 15(1): 8–14.
- HERNÁNDEZ-SORIANO M.C., MINGORANCE M.D., PEÑA A. 2007. Interaction of pesticides with a surfactant-modified soil interface: Effect of soil properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 306: 49–55.
- HOWER W.F. 1970. Adsorption of surfactants on montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* 18: 97–105.
- IGLESIAS-JIMÉNEZ E., POVEDA E., SÁNCHEZ-MARTÍN M.J., SÁNCHEZ-CAMAZANO M. 1997. Effect of the nature of exogenous organic matter on pesticide sorption by the soil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 33(2): 117–124.
- LAHA S., TANSEL B., USSAWARUJIKULCHAI A. 2009. Surfactant–soil interactions during surfactant-amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds: A review. *Journal of Environmental Management* 90: 95–100.
- LEE J.F., CRUM J.R., BOYD S.A. 1989. Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations. *Environ. Sci. Technol.* 23(11): 1365–1372.
- MIYAMOTO S. 1985. Effects of wetting agents on water infiltration into poorly wettable sand, dry sand and wettable soils. *Irrigation Science* 125: 184–187.
- NEMETH-KONDA L., FÜLEKY G., MOROVJAN G., CSOKAN P. 2002. Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. *Chemosphere* 48: 545–552.
- RODRIGUEZ-CRUZ M.S., SÁNCHEZ-MARTIN M.J., ANDRADES M.S., SÁNCHEZ-CAMAZANO M. 2007. Retention of pesticides in soil columns modified in situ and ex situ with a cationic surfactant. *Sci. Total Environ.* 378: 104–108.
- RODRIGUEZ-CRUZ M.S., SÁNCHEZ-MARTIN M.J., SÁNCHEZ-CAMAZANO M. 2004. Enhanced desorption of herbicides sorbed on soils by addition of Triton X-100. *J. Environ. Qual.* 33(3): 920–929.

- RODRIGUEZ-CRUZ M.S., SÁNCHEZ-MARTIN M.J., SÁNCHEZ-CAMAZANO M. 2005. A comparative study of adsorption of an anionic and a non-ionic surfactant by soils based on physicochemical and mineralogical properties of soils. *Chemosphere* 61: 56–64.
- RODRIGUEZ-CRUZ M.S., SÁNCHEZ-MARTIN M.J., SÁNCHEZ-CAMAZANO M. 2006. Surfactant-enhanced desorption of atrazine and linuron residues as affected by aging of herbicides in soil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 50: 128–137.
- SÁNCHEZ-CAMAZANO M., RODRÍGUEZ-CRUZ S., SÁNCHEZ-MARTÍN M.J. 2003. Evaluation of component characteristics of soil-surfactant-herbicide system that affect enhanced desorption of linuron and atrazine preadsorbed by soils. *Environ. Sci. Technol.* 37(12): 2758–66.
- SÁNCHEZ-CAMAZANO M., SÁNCHEZ-MARTÍN M.J., RODRÍGUEZ-CRUZ S. 2000. Sodium dodecyl sulphate-enhanced desorption of atrazine: Effect of surfactant concentration and of organic matter content of soils. *Chemosphere* 41(8): 1301–1305.
- SÁNCHEZ-MARTÍN M.J., RODRÍGUEZ-CRUZ S., SÁNCHEZ-CAMAZANO M. 2003. Study of the desorption of linuron from soils to water enhanced by the addition of an anionic surfactant to soil–water system. *Water Res.* 37(13): 3110–3117.
- SENESE N., TESTINI C. 1983. Spectroscopic investigation of electron donor-acceptor processes involving organic free radicals in the adsorption of substituted urea herbicides by humic acids. *Pest. Sci.* 14(1): 79–89.
- SINGH N., KLOEPEL H., KLEIN W. 2001. Sorption behavior of metolachlor, isoproturon, and terbuthylazine in soils. *J. Environ. Sci. Health B* 36(4): 397–407.
- SMITH E., SMITH J., NAIDU R., JUHASZ A.L. 2004. Desorption of DDT from a contaminated soil using cosolvent and surfactant washing in batch experiments. *Water, Air, and Soil Pollution* 151: 71–86.
- SPARK K.M., SWIFT R.S. 1994. Investigation of the interaction between pesticides and humic substances using fluorescence spectroscopy. *Sci. Total Environ.* 152(1): 9–17.
- WOLFE M.F., SEIBER I.N. 1993. Environmental activation of pesticides. *Occup. Med.* 8 (3): 561–573.
- XIARCHOS I., DOULIA D. 2006. Effect of nonionic surfactants on the solubilization of alachlor. *J. Hazard. Mater. B* 136: 882–888.
- XU S., BOYD S.A. 1995. Cation surfactant sorption to a vermiculite subsoil via hydrophobic bonding. *Environ. Sci. Technol.* 29(2): 312–320.
- YEH D.H., PENNELL K.D., PAVLOSTATHIS S.G. 1998. Toxicity and biodegradability screening of nonionic surfactants using sediment-derived methanogenic consortia. *Water Science and Technology* 38(7): 55–62.
- ZHU L., REN X., YU S. 1998. Use of cetyltrimethylammonium bromide-bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water: *Environ. Sci. Technol.* 32 (21): 3374–3378.